



TESIS - SF 142502

# **SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZIRKONIA DARI PASIR ZIRKON ALAM DENGAN VARIASI pH PENGENDAPAN MENGGUNAKAN METODE ALKALI FUSION-KOPRESIPITASI**

**HERMAN ALDILA**  
1113 201 017

**DOSEN PEMBIMBING**  
Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

**PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**



THESIS - SF 142502

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION ZIRCONIA FROM NATURAL ZIRCON SAND WITH VARIATION OF pH DEPOSITION USING ALKALI FUSION CO PRECIPITATION METHOD**

**HERMAN ALDILA**  
**1113 201 017**

**SUPERVISOR**  
**Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.**

**MAGISTER PROGRAM**  
**STUDY ON MATERIAL SCIENCES**  
**DEPARTMENT OF PHYSICS**  
**FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCES**  
**SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY**  
**SURABAYA**  
**2015**



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZIRKONIA DARI PASIR ZIRKON  
ALAM DENGAN VARIASI pH PENGENDAPAN MENGGUNAKAN  
METODE ALKALI FUSION-KOPRESIPITASI**

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)  
di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**Oleh:**

**HERMAN ALDILA  
NRP. 1113201017**

**Tanggal Ujian  
Periode Wisuda**

**: 08 Juni 2015  
: September 2015**

**Disetujui Oleh:**

**1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.  
NIP. 19660114 199002 1 001**

**(Pembimbing)**

**2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
NIP. 19660224 199002 1 001**

**(Penguji)**

**3. Dr. M. Zainuri, M.Si.  
NIP. 19640130 199002 1 001**

**(Penguji)**

**Direktur Program Pascasarjana**



**Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.  
NIP. 19640405 199002 1 001**



# SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZIRKONIA DARI PASIR ZIRKON ALAM DENGAN VARIASI pH PENGENDAPAN MENGGUNAKAN METODE ALKALI FUSION KOPRESIPITASI

Nama : Herman Aldila  
NRP : 1113201017  
Pembimbing : Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

## ABSTRAK

Zirkonia ( $ZrO_2$ ) merupakan salah satu material keramik refraktori yang memiliki sifat polimorf, kerapatan, kekerasan yang tinggi, dan sifat konduktifitas termal yang rendah. Zirkonia diperoleh dari sintesis pasir zirkon alam yang diawali dengan melakukan preparasi meliputi tiga tahap yaitu proses separasi magnet, proses perendaman HCl pekat, dan proses milling. Pasir yang telah dipreparasi kemudian direaksikan dengan KOH dengan rasio 1 gram serbuk : 1,5 padatan KOH didalam furnace pada suhu  $700^{\circ}C$  selama 3 jam. Sampel kemudian dicuci menggunakan air dengan rasio 1 gram sampel : 30 mL air selama satu jam dengan kecepatan pengadukan 5 rpm. Kemudian sampel dileaching HCl dengan rasio 1 gram sampel : 30 mL HCl kecepatan pengadukan 3 rpm pada suhu  $80^{\circ}C$  selama satu jam. Filtrat kemudian dititrasi dengan  $NH_4OH$  dengan variasi pH larutan mulai dari pH 3 hingga pH 11, kemudian dibiarkan mengendap selama 12 jam. Hasil endapan tersebut kemudian diambil dan dikeringkan dengan menggunakan oven hingga kering, selanjutnya sampel dikalsinasi pada suhu  $800^{\circ}C$  dengan waktu penahanan 3 jam. Zirkonia yang dihasilkan berupa serbuk nanokristalin dengan fasa tetragonal yang memiliki estimasi ukuran kristal pada rentang 93 – 13. Pada rentang pH 3 – 7 (rentang asam) estimasi ukuran kristal menurun yaitu dari 93 nm menjadi 13 nm, sedangkan pada rentang pH 7 – 11 (rentang basa) estimasi ukuran kristal naik yaitu dari 13 nm menjadi 16 nm. Ukuran partikel serbuk pada sampel tidak homogen. Semakin kecil ukuran kristal maka kecenderungan untuk terjadi aglomerasi semakin meningkat. Pada pH 7 dengan ukuran kristal terkecil memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling besar yaitu 260 nm. Sedangkan pada pH 3 dengan ukuran kristal terbesar memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling kecil yaitu 143 nm. Tingkat kemurnian serbuk zirkonia yang direpresentasikan oleh kandungan unsur zirkonium berkisar antara 96,3 – 97,1 %.

**Kata Kunci:** Zirkonia, Zirkon, Alkali Fusion, Kopresipitasi.



# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION ZIRCONIA FROM NATURAL ZIRCON SAND WITH VARIATION OF pH DEPOSITION USING ALKALI FUSION CO PRECIPITATION METHOD

By : Herman Aldila  
Student Identity Number : 1113201017  
Advisor : Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

## ABSTRACT

*Zirconia ( $ZrO_2$ ) is a refractory ceramic material which has the properties of polymorphs, density, high hardness, and low conductivity properties. Zirconia is obtained from the synthesis of natural zircon sand. Synthesis begins with the preparation proses involved magnetic separation, leaching with HCL, and milling. Zircon sand after separation proses mixed with KOH with a mass ratio of sand : KOH was 1: 1.5 and take place at  $700^\circ C$  during 3 hours. The next step is washing the sample using distilled water in the ratio of 10 grams of sample : 30 mL of distilled water for one hour using a magnetic stirrer with 5 rpm. The precipitate that formed was taken then dried using a hot plate at a temperature of  $200^\circ C$  until dry. After dried, the samples reacted with hydrochloric acid in the ratio of 1 gram of sample : 30 mL HCl and then filtered using filter paper. The next step is Co Precipitation process whereby the filtrate mixed with  $NH_4OH$  to reach variation from pH 3-11 and then precipitated for 12 hours. The results dried using an oven. After dried, the next sample calcined at temperature  $800^\circ C$  during 3 hours. Zirconia powder was obtained with tetragonal phase nanocrystalline that have estimation of crystal size in range 93 – 13 nm. In range pH 3-7 (acid range) estimation of crystal size decreased but in range pH 7-8 (base range) estimation of crystal size increased. Particle size distribution of sample was not homogeneous. Decreasing of size (below 1 micron) the particle exhibit a greater tendency to interact, giving rise to the formation of agglomerates. Sample in pH 3 have the biggest size powder particle relative with else about 260 nm and the smallest size powder particle was obtained in sample at pH 7 about 143 nm. The purity of powder zirconia was represented of content zirconium element was obtained in range 96,3 – 97,1 %*

**Keywords:** Zirconia, Zircon, Alkali Fusion, Co Precipitation.



## KATA PENGANTAR

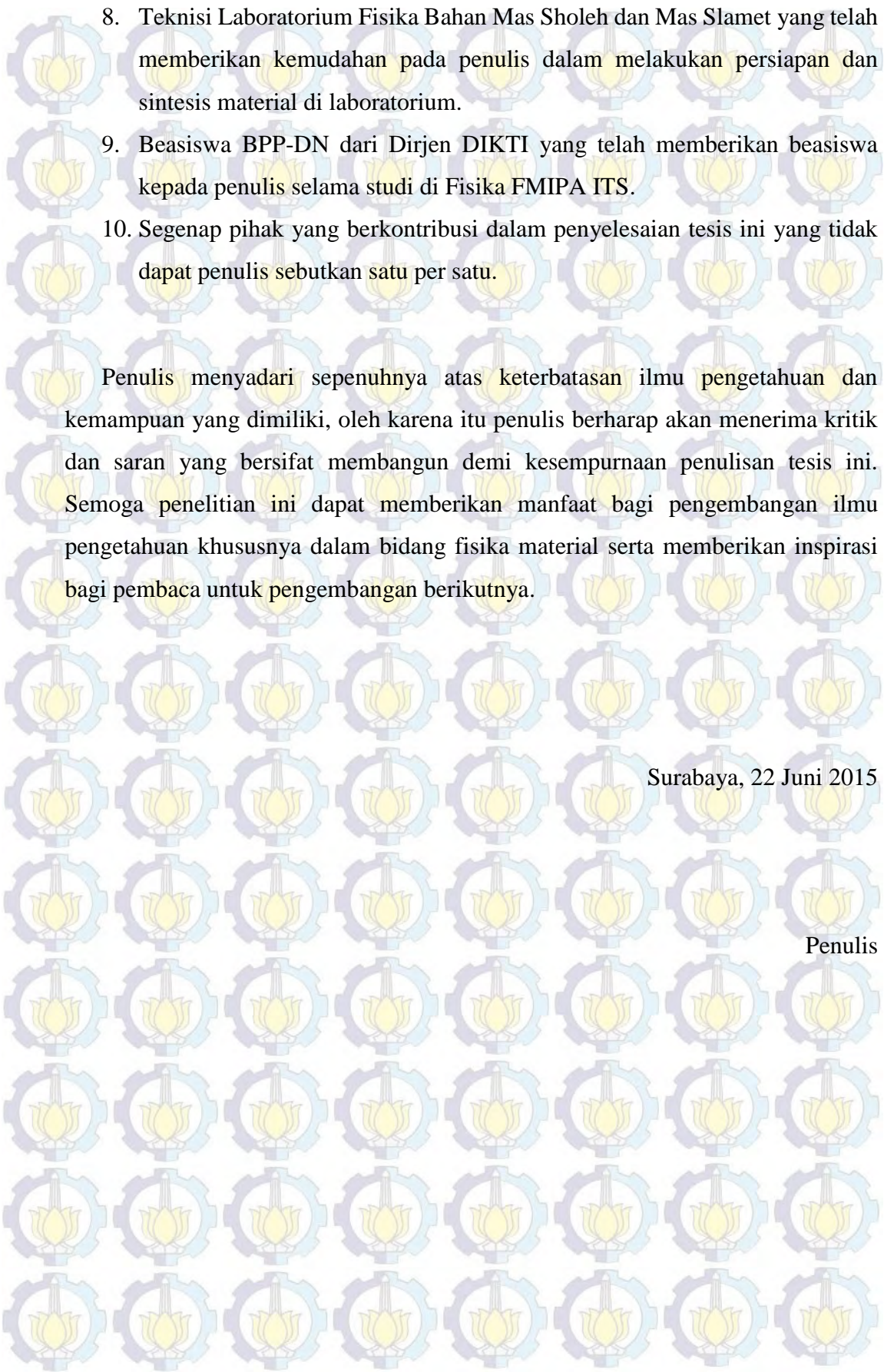
Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas berkat limpahan rahmat, taufik, dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul:

### **“SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZIRKONIA DARI PASIR ZIRKON ALAM DENGAN VARIASI pH PENGENDAPAN MENGGUNAKAN METODE ALKALI FUSION KOPRESIPITASI”**

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc. selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
2. Prof. Drs. Suminar Pratapa, M.Sc., Ph.D. dan Dr. Mochamad Zainuri, M.Si. selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono, selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. Seluruh Staf Pengajar di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, dan motivasi yang telah diberikan.
5. Keluargaku (Ayah, Ibu, adik Riski Hardi Yunanto). Terima kasih atas semangat dan do'a restu yang telah diberikan kepada penulis selama ini.
6. Tim Zirkon Fisika ITS (Atin Nuryadin, Ayu Novia Lisdawati dan Mohammad Abdullah) yang telah banyak membantu dan bekerja sama dalam riset ini.
7. Sahabatku Atin Nuryadin dan Vicran Zharvan yang telah memberikan dukungan kepada penulis.



- 
8. Teknisi Laboratorium Fisika Bahan Mas Sholeh dan Mas Slamet yang telah memberikan kemudahan pada penulis dalam melakukan persiapan dan sintesis material di laboratorium.
  9. Beasiswa BPP-DN dari Dirjen DIKTI yang telah memberikan beasiswa kepada penulis selama studi di Fisika FMIPA ITS.
  10. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan khususnya dalam bidang fisika material serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk pengembangan berikutnya.

Surabaya, 22 Juni 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN .....	i
ABSTRAK .....	ii
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	viii
DAFTAR TABEL .....	ix
DAFTAR LAMPIRAN .....	x
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Tujuan Penelitian .....	3
1.4 Batasan Masalah .....	4
1.5 Manfaat Penelitian .....	4
BAB II KAJIAN PUSTAKA .....	5
2.1 Zirkonium .....	5
2.2 Zirkon .....	7
2.3 Zirkonia .....	8
2.4 Penggunaan Zirkonia .....	9
2.5 Metode Alkali Fusion .....	10
2.6 Metode Kopresipitasi .....	11
2.7 Pengintian (Nucleation) .....	12
2.8 Pertumbuhan Inti (Nuclei Growth) .....	14
2.9 Karakteristik Serbuk .....	16
2.10 Aglomerasi .....	17
BAB III METODE PENELITIAN .....	19
3.1 Alat dan Bahan .....	19
3.1.1 Alat .....	19
3.1.2 Bahan .....	19
3.2 Sintesis Zirkonia .....	20
3.3 Karakteristik Bahan Uji .....	22



3.3.1 <i>X-Ray Fluorescence (XRF)</i> .....	22
3.3.2 <i>Particle Size Analyzer (PSA)</i> .....	22
3.3.3 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> .....	22
3.3.4 <i>Differential Scanning Calorimetry (DSC) dan Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)</i> .....	23
3.3.5 <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i> .....	23
3.4 Diagram Alir Penelitian.....	24
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	25
4.1 Hasil Penelitian.....	25
4.1.1 Karakteristik Pasir Zirkon Alam .....	25
4.1.2 Proses Alkali Fusion .....	27
4.1.3 Proses Kopresipitasi .....	29
4.1.4 Hasil Sintesis Zirkonia .....	31
4.2 Pembahasan .....	34
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b> .....	43
5.1 Kesimpulan.....	43
5.2 Saran.....	43
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	45



## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Pasir Zirkon dari Kereng Pangi Kalimantan Tengah.....	7
2.2 Diagram Fasa O-Zr dan Struktur $ZrO_2$ Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht 1), dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht 2). Fasa Transisi Teramati pada Suhu 1205 °C dan 2377 °C (Materials Design, 2009).....	8
2.3 Diagram LaMer Pengintian dan Pertumbuhan Inti Partikel.....	16
2.4 Diagram Skematik Aglomerat .....	18
3.1 Pasir Zirkon Kereng Pangi Kalimantan Tengah.....	19
3.2 Sampel Sintesis Zirkonia .....	21
3.3 Diagram Alir Penelitian .....	24
4.1 Pola Difraksi Sinar-X pada Pasir Zirkon yang Telah Dipreparasi.....	26
4.2 Data XRD Sampel Setelah Proses Alkali Fusion.....	27
4.3 Data XRD Sampel Setelah Proses Pencucian dengan Air .....	28
4.4 Data XRD Serbuk dari Gel Setelah Dikeringkan.....	29
4.5 (a) Data DSC Sampel pH 3, 7 dan 11 Sebelum Kalsinasi, (b) Data TGA Sampel pH 3, 7 dan 11 Sebelum Kalsinasi .....	30
4.6 Serbuk Zirkonia pada pH 3, 7 dan 11 .....	31
4.7 Data Difraksi Sampel pada Suhu 800°C Selama 3 jam: (a) pH 3, (b) pH4, (c) pH 5, (d) pH 6, (e) pH 7, (f) pH 8, (g) pH 9, (h) pH 10, (i) pH 11 .....	31
4.8 FTIR Serbuk Zirkonia pada pH 3, 7 dan 11.....	33
4.9 Luas Permukaan Spesifik Teoritis Nanokristal Zirkonia.....	42



## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Sifat Fisis Zirkonium (Nielsen et al., 1996 dan Cotton et al., 1976).....	5
4.1 Data XRF Pasir dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah .....	25
4.2 Data XRF Setelah Separasi Magnet.....	25
4.3 Data XRF Setelah Perendaman HCl .....	26
4.4 Hasil Pengurangan Massa, Tingkat Kristalinitas dan pH Selama Proses Alkali Fusion.....	28
4.5 Hasil Proses Kopresipitasi .....	29
4.6 Kandungan Unsur pada Zirkonia pH 3, 7 dan 11 .....	32
4.7 Estimasi Ukuran Kristal .....	32
4.8 Distribusi Ukuran Partikel Zirkonia.....	33
4.9 Konsetrasi $Zr(OH)_4$ .....	37
4.10 Estimasi Ukuran Kristal Teoritis.....	41



## DAFTAR LAMPIRAN

1. Lampiran A Dokumentasi Proses Sintesis Zirkonia .....	49
2. Lampiran B Data ICSD.....	53
3. Lampiran C Hasil Analisis Dengan Perangkat Lunak MAUD.....	55
4. Lampiran D Hasil Pengujian XRF.....	61
5. Lampiran E Hasil Pengujian PSA.....	67
6. Lampiran F Penurunan Persamaan Matematis .....	77
7. Lampiran G Perhitungan Data .....	81



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Zirkonia merupakan salah satu material keramik refraktori yang memiliki sifat polimorf, kerapatan, kekerasan yang tinggi, dan sifat konduktifitas panas yang rendah (Kwela, 2006). Zirkonia memiliki tiga fasa polimorfi yaitu monoklinik (dibawah 1150°C), tetragonal (1150°C – 2370°C), dan kubik (diatas 2370°C) (Rauta *et al.*, 2012). Pada keadaan alotropi tekanan tinggi terbentuk fase orthorhombik. Fase ini merupakan fase metastabil pada tekanan atmosfer dan akan kembali ke fase monoklinik (Behbahani *et al.*, 2012). Fase tetragonal dan kubik pada kristal murni sangat tidak stabil pada temperatur ruang. Kestabilan dari sisi struktur kedua fase tersebut membuat fase ini sering digunakan dalam aplikasi teknologi berbasis zirkonia daripada fase monoklinik (Xu *et al.*, 2004).

Kristal zirkonia yang tidak stabil menyebabkan jarang ditemukan senyawa tunggal  $ZrO_2$  di alam. Pada umumnya zirkonia selalu bercampur dengan unsur-unsur kimia lainnya seperti silikon (Si) membentuk zirkon ( $ZrSiO_4$ ). Akan tetapi kuatnya ikatan antara zirkonia dan silika menyebabkan kestabilan yang cukup tinggi pada material tersebut sehingga proses dekomposisi zirkon sulit dicapai.

Pasir zirkon merupakan salah satu sumber zirkonia yang cukup melimpah dan banyak dijumpai di beberapa wilayah Indonesia seperti Kepulauan Riau, Bangka Belitung dan Kalimantan. Adanya larangan ekspor bahan tambang mentah yang diatur dalam Pasal 2 BAB II UU No.4 Tahun 2009 tentang Pertambangan Mineral dan Batubara (Minerba) didukung Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral RI No.07 Tahun 2012 tentang Peningkatan Nilai Tambah Mineral Melalui Kegiatan Pengolahan dan Pemurnian Mineral membuat pembatasan secara besar-besaran ekspor bahan tambang mentah khususnya mineral zirkonium dan membuka peluang sebesar-besarnya untuk pengembangan peningkatan pengolahan zirkonium dalam negeri.



Zirkonia nanopartikel merupakan salah satu material yang digunakan dalam berbagai bidang teknologi seperti sensors, katalis, piranti optik hingga *fuel cells*.

Zirkonia nanopartikel disintesis dengan berbagai cara antara lain dengan *sol-gel* (Cao *et al.*, 2004), *Chemical Vapor Synthesis* (Winterer *et al.*, 2006), *Plasma Synthesis* (Chen *et al.*, 2011), *Condensation* (Nitsche *et al.*, 1996), *Mechanochemical Process* (Puclin *et al.*, 1995), *Chlorination Process* (Gupta *et al.*, 1999), *Alkali Fusion* (El-Barawy *et al.*, 2000), *Hydrothermal Method* (Kanade *et al.*, 2008), *Base Hot Water Treatment Method* (Purwasasmita *et al.*, 2013).

Zirkon adalah senyawa yang paling stabil ( $\Delta G^\circ_{1400K} = 1489.1 \text{ kJ/mol}$ ) (Abdelkader *et al.*, 2008). Permasalahan yang umum dihadapi adalah dekomposisi zirkon tidak mudah untuk dilakukan karena sifatnya yang stabil baik secara kimia maupun fisika. Pada tekanan atmosfer, zirkon akan terdekomposisi menjadi  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  hanya pada suhu di atas  $1690^\circ\text{C}$ . Untuk pemisahan senyawa zirkonia dan silika dapat dilakukan dengan metode alkali fusion yaitu dengan menggunakan logam alkali sebagai *fluxing agent* untuk mendekomposisi senyawa zirkon. Telah dilaporkan bahwa kondisi optimum proses dekomposisi zirkon dengan menggunakan metode alkali fusion pada suhu  $600^\circ\text{C}$  selama 2 jam dengan 1,5 rasio  $\text{NaOH/ZrSiO}_4$  diperoleh 87,26 %  $\text{ZrO}_2$  (Yamagata *et al.*, 2008). Pada komposisi yang sama untuk zirkon Brazil juga telah dilaporkan bahwa kondisi optimum tercapai pada suhu  $575^\circ\text{C}$  selama 30 menit (Dutra *et al.*, 2011). Biswas *et al.* melaporkan bahwa kondisi optimum dekomposisi zirkon Bangladesh tercapai pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 15 menit dengan menggunakan 8 mol  $\text{NaOH}$  (Biswas *et al.*, 2010). Sedangkan Abdelkader *et al.* melaporkan bahwa tercapai pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 60 menit dengan 20% campuran  $\text{NaOH-KOH}$  berlebih yang menghasilkan 96% dekomposisi zirkon (Abdelkader *et al.*, 2008).

Fase polimorfi zirkonia, khususnya fase tetragonal dan kubik terbentuk pada suhu yang sangat tinggi berkisar antara  $1150^\circ\text{C}$  hingga diatas  $2370^\circ\text{C}$ . Untuk itu digunakan metode kopresipitasi yaitu salah satu metode *wet process* untuk mensintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan



lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kopresipitasi merupakan metode yang efisien karena prosesnya menggunakan suhu ruang dan mudah untuk mengontrol ukuran partikel sehingga waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat. Beberapa zat yang paling umum digunakan sebagai zat pengendap dalam kopresipitasi adalah hidroksida, karbonat, sulfat dan oksalat. Kondisi pembentukan zirkonia optimum diperoleh pada pH 10 dengan kadar 99,01% (Sudjoko *et al.*, 2008). Srivastava *et al* melaporkan bahwa dengan meningkatnya pH maka ukuran nanopartikel tembaga akan semakin menurun (Srivastava *et al.*, 2015). Akan tetapi hal yang berbeda dilaporkan oleh Amirsalari *et al* bahwa ukuran kristal nanopartikel alumina meningkat seiring dengan meningkatnya pH larutan (Amirsalari *et al.*, 2015).

Pada penelitian kali ini telah dilakukan sintesis dan karakterisasi zirkonia dari pasir zirkon alam dengan menggabungkan metode alkali fusion dan kopresipitasi dengan variasi pH pengendapan.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah:

- a. Bagaimana sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam dengan menggunakan metode alkali fusion - kopresipitasi?
- b. Bagaimana pengaruh pH pengendapan terhadap ukuran kristal zirkonia?
- c. Bagaimana karakterisasi zirkonia yang disintesis dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk:

- a. Mensintesis zirkonia dari pasir zirkon alam dengan menggunakan metode alkali fusion - kopresipitasi.
- b. Menganalisis pengaruh pH pengendapan terhadap ukuran kristal zirkonia.
- c. Menganalisis karakterisasi zirkonia yang disintesis dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi.



#### **1.4 Batasan Masalah**

Batasan masalah yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Pasir zirkon yang digunakan berasal dari daerah Kereng Pangi, Kalimantan Tengah.
2. pH larutan yang divariasi antara pH 3 hingga pH 11.
3. Karakterisasi meliputi fasa polimorfi, ukuran kristal, ukuran partikel dan kadar kemurnian zirkonia.

#### **1.5 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan gambaran bagaimana pengaruh pH terhadap karakterisasi zirkonia meliputi fasa, ukuran kristal, ukuran partikel dan tingkat kemurnian serta dapat digunakan sebagai referensi untuk peneliti selanjutnya khususnya yang terkait tentang material keramik berbasis serbuk zirkonia.



## BAB II

### KAJIAN PUSTAKA

#### 2.1 Zirkonium

Zirkonium adalah unsur ke 40 dalam tabel sistem periodik yang menempati golongan IVB bersama titanium dan hafnium. Nama zirkonium berasal dari bahasa Persia “*zargun*” yang berarti “seperti logam emas” (Greenwood, 1984). Zirkonium ditemukan dalam lima bentuk isotop yang masing-masing memiliki nomor massa 90, 91, 92, 94 dan 96 dengan keberlimpahan masing-masing sebesar 51,46%, 11,23%, 17,11%, 17,40% dan 2,80% (Bailar, 1993).

**Tabel 2.1 Sifat Fisis Zirkonium (Nielsen *et al.*, 1996 dan Cotton *et al.*, 1976)**

Massa atom relatif	91,224 g/mol
Jari-jari atom	15,90 nm (dalam kisi logam)
Jari-jari ion ( $Zr^{4+}$ )	7,5 nm
Keelektronegatifan	1,22
Potensial standart ( $M/MO_2$ )	1,53 V
Titik lebur	$1852 \pm 2$ °C
Titik leleh	3850 °C
Densitas	$\alpha$ -phase 6,50 g/cm <sup>3</sup> $\beta$ -phase 6,05 g/cm <sup>3</sup>
Specific heat pada 25°C	0,285 Jg <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
Konduktifitas termal pada 25°C	21,1 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Koefisien muai pada 25°C	$5,89 \times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup>
Potensial ionisasi	I 674,1 kJ/mol
	II 1268 kJ/mol
	III 2217 kJ/mol
	IV 3313 kJ/mol
Luas penampang efektif neutron	$1,9 \times 10^{-29}$ m <sup>2</sup> (0,19 barns)
Konduktifitas termal pada	25°C 21,1 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	100°C 20,4 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	300°C 18,7 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Zirkonium dapat membentuk senyawa dengan valensi +1, +2, +3, atau +4. Akan tetapi tingkat oksidasi dibawah +4 sangat sulit dicapai. Senyawa zirkonium pada umumnya memiliki bilangan koordinasi 4, 6, 7, dan 8 dengan



membentuk masing-masing tetrahedral, oktahedral, pentagonal bipiramidal dan dodekahedral. Senyawa zirkonium (IV) memiliki muatan sangat tinggi, dan bentuk bola yang lebih besar relatif terhadap zirkonium lain dengan kisi terisi penuh sehingga jelas bahwa zirkonium (IV) memiliki bilangan koordinasi tinggi (6, 7 dan 8) dan berbagai koordinasi polihedral (Farnworth *et al.*, 1980). Sebagai konsekuensi muatan yang tinggi terhadap jari-jarinya bahwa pada larutan kimianya akan didominasi oleh hidrolisis dan keberadaan spesies polimer. Spesies polimer ini sangat sensitif terhadap lingkungannya sehingga keadaan kesetimbangan akan dicapai secara lambat akibatnya kontrol sifat kimiawi zirkonium menjadi lebih sulit.

Di dalam larutan, ion zirkonium cenderung akan terhidrolisis. Hal ini disebabkan oleh tingginya muatan ion zirkonium. Ion bebas akan terbentuk pada konsentrasi sangat rendah ( $\sim 10^{-4}$  M) dan keasaman yang tinggi (Cotton *et al.*, 1976). Kestabilan zirkonium pada deret elektrokimia terletak dibawah air sehingga membuat zirkonium akan terhidrolisis, larut sebagai ion zirkonik ( $Zr^{4+}$ ) dan ion zirkonil ( $ZrO^{2+}$ ) dalam larutan asam kuat dan sebagai ion zirkonat ( $HZrO^{3-}$ ) dalam larutan basa kuat. Di dalam larutan asam lemah, netral dan basa lemah logam zirkonium tidak terionisasi akan tetapi terlingkupi oleh lapisan tipis oksida yang terbentuk (Pourbaix, 1974).

Zirkonium tidak ditemukan sebagai unsur bebas di alam hal ini disebabkan karena kereaktifannya yang sangat tinggi. Zirkonium biasanya ditemukan dalam senyawa paduannya seperti zirkonium oksida, *baddeleyite* dan senyawa kompleks oksida lainnya (Zeiss *et al.*, 1997). Dalam keberlimpahan unsur, zirkonium menempati urutan ke 9 dari unsur logam pada kerak bumi dan urutan ke 18 dari seluruh unsur dengan keberlimpahan 0.016 – 0.025% (Kwela, 2000). Diantara semua senyawa sumber zirkonium, sumber utama ekstraksi zirkonium adalah zirkon dan *baddeleyite*. Zirkon dan *baddeleyite* mengandung unsur radioaktif seperti uranium dan thorium yang bervariasi sebagai impuritas dengan konsentrasi 300-500 ppm pada zirkon dan lebih dari 1000 ppm pada *baddeleyite*.



## 2.2 Zirkon

Zirkon atau zirkonium silikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) merupakan mineral zirkonium yang umum ditemukan di alam. Zirkon alam ditemukan dalam bentuk mineral pada batuan beku hasil pembekuan magma yang kaya akan silika seperti *granit*, *pegmatite*, *nepheline* dan *syenite*. Pada batuan-batuan sedimen juga telah ditemukan mineral ini akan tetapi kandungannya jauh lebih kecil. Zirkon pada umumnya bercampur dengan mineral berat lainnya, seperti *ilmenit*, *rutile*, *monazite*, *leucoxene* dan *garnet* dengan kandungan utama besi dan titanium. Zirkon memiliki *melting point* sekitar  $2550^\circ\text{C}$  (Newton *et al.*, 2010).



**Gambar 2.1: Pasir Zirkon dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah**

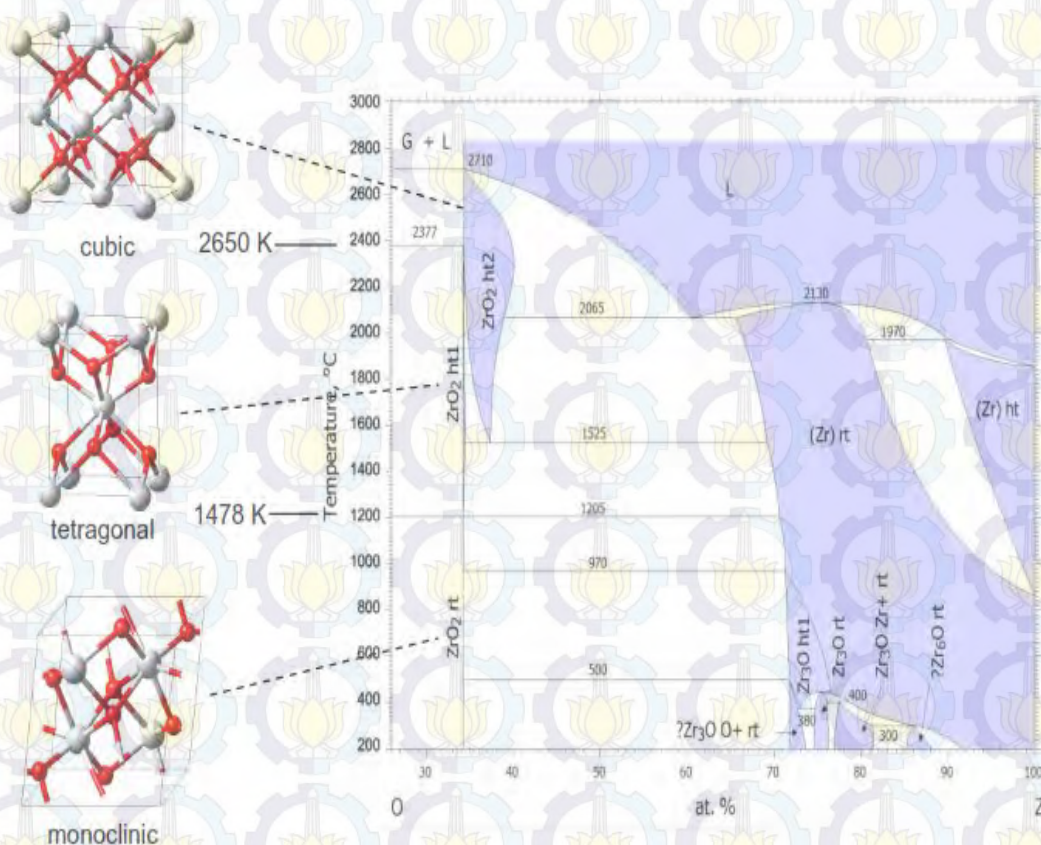
Zirkon juga merupakan senyawa yang bersifat tahan korosi dan memiliki kestabilan struktur pada temperatur tinggi yang baik. Karena kestabilan ikatan antara zirkonia dengan silika menyebabkan zirkon tidak larut dalam air namun akan larut dalam larutan yang bersifat asam serta akan kembali mengendap pada larutan yang bersifat basa. Ditinjau dari aspek optik, zirkon memiliki beberapa variasi warna dari putih bening, kuning kehijauan, coklat kemerahan, kuning kecoklatan, hingga gelap. Struktur kristalnya meliputi monoklinik, heksagonal, tetragonal dan dipiramid. Zirkon memiliki densitas berkisar antara  $4,6 - 5,8 \text{ gr/cm}^3$  (Schuilling, 1976). Zirkon biasa digunakan sebagai material pengedap cahaya karena memiliki indeks bias yang relatif tinggi sebesar 1,92 (Focke *et al.*, 2002). Dalam bidang refraktori zirkon sangat potensial diaplikasikan karena



memiliki sifat tahan korosi, potensial defek yang rendah dan kemudahan dalam pembentukannya.

### 2.3 Zirkonia

Zirkonia merupakan material keramik refraktori yang berbentuk oksida kristalin hasil dari sintesis pasir zirkon. Zirkonia memiliki sifat-sifat yang istimewa diantaranya memiliki suhu refraktori sebesar  $2750^{\circ}\text{C}$ , mudah untuk bertransformasi fasa untuk menghasilkan sifat mekanik tertentu, serta mudah untuk distabilkan dengan oksida logam yang lain untuk memodifikasi sifat fisik, mekanik dan kimianya. Zirkonia memiliki tiga fasa polimorfi dimana pada suhu dibawah  $1150^{\circ}\text{C}$  memiliki fasa monoklinik. Pada suhu antara  $1150^{\circ}\text{C}$ - $2370^{\circ}\text{C}$  memiliki fasa tetragonal dan pada suhu diatas  $2370^{\circ}\text{C}$  membentuk fasa kubik (Rauta *et al.*, 2012).



**Gambar 2.2 Diagram Fasa O-Zr dan Struktur  $\text{ZrO}_2$  Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht 1), dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht 2). Fasa Transisi Teramati pada Suhu  $1205^{\circ}\text{C}$  dan  $2377^{\circ}\text{C}$  (Materials Design, 2009)**



Zirkonia fasa kubik memiliki parameter kisi  $a = b = c = 5,27 \text{ \AA}$  dengan  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Zirkonia fasa tetragonal memiliki parameter kisi  $a = b = 2,065 \text{ \AA}$  dan  $c = 2,45 \text{ \AA}$  dengan  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Zirkonia fasa monoklinik memiliki parameter kisi  $a = 5.169 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.232 \text{ \AA}$ , dan  $c = 5.341 \text{ \AA}$  dengan  $\alpha = \beta = 90^\circ$  dan  $\gamma = 99^\circ$  (Hazmi *et al.*, 2005). Pada tahun 1991 telah ditemukan fasa zirkonia orthorombik yang terbentuk pada keadaan alotropi tekanan tinggi dimana fasa ini bersifat metastabil pada tekanan atmosfer dan akan kembali ke fasa monoklinik (Behbahani *et al.*, 2012). Dalam bidang industri berbasis zirkonia penggunaan struktur tetragonal dan kubik sering digunakan karena memiliki kestabilan struktur yang baik, akan tetapi disisi lain struktur tersebut sangat tidak stabil dalam temperatur ruang sehingga perlu dilakukan penstabilan struktur. Biasanya untuk menstabilkan struktur ini digunakan kation divalen seperti  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Ca}^{2+}$  serta unsur trivalen seperti  $\text{Y}^{3+}$  dan  $\text{Sc}^{3+}$  yang didopirkan kedalam struktur zirkonia (Xu *et al.*, 2004).

Bahan baku utama dalam sintesis zirkonia adalah zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang biasanya terdapat pada pasir zirkon. Bahan lain penghasil zirkonia adalah *baddeleyite* ( $\text{ZrO}_2$ ) yaitu zirkonia alam akan tetapi senyawa ini kandungannya sangat kecil di alam sehingga tidak memungkinkan digunakan dalam skala besar seperti industri. Untuk menghasilkan zirkonia dari zirkon memerlukan proses pemurnian terlebih dahulu dengan menggunakan berbagai metode yang telah dikembangkan saat ini, sedangkan pada *baddeleyite* tidak perlu dilakukan pemurnian karena secara struktur dan rumus kimiawinya sangat identik dengan zirkonia.

## 2.4 Penggunaan Zirkonia

Semakin berkembang pesatnya sektor industri dan teknologi dibutuhkan sebuah material yang memiliki sifat mekanik, termal, kimia dan optik yang unggul (Yamagata *et al.*, 2008). Zirkonia memiliki keunggulan didalam keempat sifat tersebut dan juga dapat diperoleh dari pasir yang menempati sekitar 25% dari kerak bumi menempatkan zirkonia sebagai material masa depan yang memiliki prospek yang cemerlang (Affatato *et al.*, 2001). Didalam bidang teknologi zirkonia digunakan sebagai bahan pelapis partikel pigmen



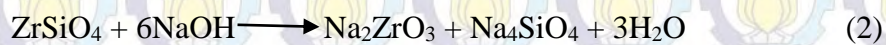
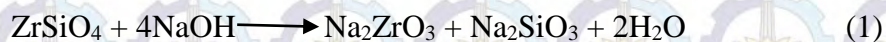
opasitas material semikonduktor seperti titania ( $\text{TiO}_2$ ) agar tidak mengalami degradasi akibat dampak dari radiasi sinar ultraviolet (Hiew *et al.*, 2002). Dalam pengembangan piranti elektronik, Zirkonia stabil (SZ) digunakan sebagai elektrolit padat pada sensor oksigen dan sel bahan bakar temperatur tinggi yang berfungsi mengatur campuran udara dan bahan bakar yang masuk ke mesin dengan kontrol proses loop tertutup (Kwela, 2006). Zirkonium juga dapat mensubstitusi titanium dalam timbal titanat untuk membentuk larutan padat yang memiliki sifat piezoelektrik yang digunakan sebagai pematik tungku gas, mikrofon, kristal photograph, serta sebagai agitasi dalam membersihkan tangki dan sonar bawah air pada transduser ultrasonik (Manhique *et al.*, 2003). Zirkonia juga digunakan dalam generator oksigen keramik (*ceramics oxygen generators*) yang dapat menghasilkan oksigen secara elektrokimia dari udara maupun gas lain seperti karbon dioksida dan uap air yang menjadi pertimbangan untuk digunakan di Mars (Manhique *et al.*, 2003). Dalam bidang kesehatan zirkonia digunakan sebagai biomaterial untuk pembuatan sendi buatan karena memiliki sifat yang lentur dan ketangguhan retak yang tinggi dibandingkan dengan alumina serta tidak menimbulkan efek yang berarti terhadap sel – sel tubuh (Pilathadka *et al.*, 2007). Zirkonia juga digunakan sebagai material pembuatan gigi palsu semi permanen karena memiliki sifat mekanik yang kuat, berwarna putih menyerupai gigi dan sifat biokompabilitasnya yang tinggi (Manicone *et al.*, 2007). Dalam bidang Industri perhiasan, zirkonia dengan fasa kubik memiliki variasi indek bias antara 2,15 – 2,18 yang sedikit lebih kecil dibandingkan dengan berlian yaitu sekitar 2,42 sehingga memungkinkan zirkonia kubik digunakan sebagai bahan pengganti berlian yang relatif lebih murah dengan variasi warna dari warna merah hingga warna ungu bergantung pada impuritas yang diberikan (Tikhonovsky *et al.*, 2001).

## 2.5 Metode Alkali Fusion

Metode alkali fusion adalah salah satu metode pendekomposisi senyawa dengan menggunakan logam alkali sebagai *fluxing agent* pada temperatur tertentu. Metode ini memiliki beberapa faktor optimasi yaitu jenis fluxing agent yang digunakan, rasio spesimen/fluxing agent, temperatur dan waktu



dekomposisi. Pada umumnya logam alkali sering digunakan karena memiliki *melting point* yang lebih rendah dibandingkan dengan logam alkali tanah. Pada logam potassium (K) memiliki titik leleh sebesar 97,8°C dan 838°C untuk logam kalsium (Ca), akan tetapi karena logam ini sangat reaktif biasanya logam ini teroksidasi sehingga membentuk KOH dan Ca(OH)<sub>2</sub>. Senyawa KOH memiliki titik leleh sebesar 406°C sedangkan NaOH sebesar 323°C. Reaksi kimia pada proses alkali fusion dengan NaOH sebagai fluxing agent dengan berbagai variasi molar adalah (Abdelkader *et al.*, 2008):



Sedangkan reaksi kimia dengan fluxing agent KOH adalah:



## 2.6 Metode Kopresipitasi

Metode kopresipitasi merupakan salah satu metode sintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kopresipitasi merupakan metode yang efisien karena dapat dilakukan pada temperatur ruang dan pengontrolan ukuran partikel lebih mudah sehingga waktu sintesis menjadi relatif lebih singkat (Dutra *et al.*, 2012). Beberapa senyawa yang umum digunakan sebagai senyawa pengendap adalah senyawa hidroksida, karbonat, sulfat dan oksalat. Hasil dari metode ini diharapkan memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dan lebih homogen dibandingkan dengan metode *solid state* serta ukuran partikel yang lebih besar daripada metode sol - gel.

Tingkat kemurnian endapan dipengaruhi oleh sifat endapan dan kondisi pengendapan. Tidak jarang dalam endapan mengandung unsur – unsur pengotor yang tidak diharapkan. Kontaminasi endapan oleh zat - zat yang secara normal larut dalam larutan precursor akan membentuk fasa baru dan dapat menurunkan kualitas endapan yang dikehendaki. Terdapat tiga jenis mekanisme impuritas pada saat kopresipitasi yaitu:



1. Inklusi dimana ion/molekul pengotor memiliki ukuran yang sama sehingga ion pengotor akan masuk kedalam struktur kristal menggantikan ion utama. Ada dua jenis inklusi yaitu inklusi isomorfi dimana struktur kristal ion pengotor sama dengan ion utama yang biasanya terjadi pada proses presipitasi dan inklusi non isomorfi dimana struktur kristal ion pengotor berbeda dengan ion utama yang biasanya terjadi pada proses *solid state*.
2. Absorpsi permukaan dari ion/molekul pengotor.
3. Oklusi dimana ion/molekul terjebak pada struktur kristal utama saat proses pertumbuhan kristal berlangsung.

Proses presipitasi dari larutan terdiri dari dua tahapan yaitu pengintian (*nucleation*) dan pertumbuhan inti (*nuclei growth*). Peningkatan karakteristik serbuk yang dihasilkan bergantung pada pengendalian kondisi reaksi selama proses pengintian dan pertumbuhan serta sejauh mana kombinasi antar keduanya.

## 2.7 Pengintian (Nucleation)

Pengintian merupakan proses pembentukan inti. Pengintian memiliki dua tipe yaitu pengintian homogen (*homogeneous nucleation*) dan pengintian heterogen (*heterogeneous nucleation*). Pengintian homogen merupakan pengintian yang menghasilkan inti yang homogen tanpa disertai inklusi didalam larutan. Adanya inklusi ini akan menyebabkan pembentukan inti asing (impuritas) sehingga membentuk pengintian heterogen. Untuk proses pemurnian, adanya inti asing (impuritas) ini seminimal mungkin harus dihindari karena membuat pengendalian ukuran partikel menjadi lebih sulit. Akan tetapi untuk proses *coating*, pembentukan inti heterogen ini merupakan keuntungan yang bagus karena dianggap sebagai indikator keberhasilan proses.

Di dalam larutan lewat jenuh (*supersaturated*), penambahan zat pengendap (*precipitating agent*) menyebabkan terjadinya ketidakaturan lokal (*local fluctuations*) di dalam kerapatan dan energi bebas sistem. Ketidakaturan kerapatan menghasilkan kumpulan atom (*cluster of atom*) yang disebut sebagai bakal inti (*nuclei*) yang nantinya akan tumbuh seiring dengan penambahan zat



pengendap (Christian, 1975). Pendekatan umum yang digunakan untuk ukuran inti homogen yang terbentuk secara teoritis adalah dengan menggunakan persamaan Kelvin:

$$\ln \frac{C_{ss}}{C_s} = \frac{2\gamma V_m}{kTr} \dots\dots\dots (2.1)$$

dimana  $C_{ss}$  adalah konsentrasi larutan supersaturasi,  $C_s$  adalah konsentrasi larutan saturasi,  $\gamma$  adalah energi permukaan spesifik,  $V_m$  adalah volume molar dari endapan,  $k$  adalah konstanta Boltzmann,  $T$  adalah temperatur absolut, dan  $r$  adalah jari-jari inti (dengan asumsi inti berbentuk bola). Jari-jari minimum inti agar dapat terjadi proses pertumbuhan disebut jari-jari kritis ( $r_c$ ). Apabila inti yang terbentuk memiliki jari-jari yang lebih kecil daripada jari-jari kritisnya ( $r < r_c$ ) maka inti tersebut tidak dapat tumbuh dan akan kembali larut dalam larutan. Meskipun demikian pembentukan inti membutuhkan sebuah energi pembentukan dimana energi ini harus melebihi energi bebas aktivasi penghalangnya (*free-energy activation barrier*) yang dituliskan dalam Pers 2.2.

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots (2.2)$$

Suku pertama ruas kanan merupakan energi bebas permukaan (*surface free energy*) sedangkan suku keduanya merupakan energi bebas volume bulk (*bulk free energy*). Energi bebas volume bulk ini dideskripsikan oleh McDonald pada tahun 1962 melalui persamaan:

$$\Delta G_v = \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \dots\dots\dots (2.3)$$

Persamaan 2.4 diperoleh dari substitusi Pers. 2.3 ke Pers. 2.2 yang menghasilkan relasi antara energi bebas aktivasi penghalang dengan konsentrasi larutan.

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \dots\dots\dots (2.4)$$

Pada kondisi ketika rasio konsentrasi larutan  $\frac{C_{ss}}{C_s} = 1$  maka  $\Delta G_v = 0$  sehingga  $\Delta G_n$  akan merupakan fungsi parabolik dari jari-jari inti. Untuk kondisi  $\frac{C_{ss}}{C_s} < 1$  maka kurva  $\Delta G_n$  akan meningkat tajam karena fraksi  $\frac{C_{ss}}{C_s}$  akan membuat suku kedua menjadi positif. Untuk kondisi  $\frac{C_{ss}}{C_s} > 1$  maka akan membuat suku kedua menjadi negatif sehingga energi bebas aktivasi akan memiliki nilai minimum pada jari-jari inti kritisnya. Jari – jari inti kritis ini ditentukan dengan cara



mendiferensialkan fungsi  $\Delta G_n$  terhadap  $r$ . Pada kondisi minimum (kritis) diferensial fungsi  $\Delta G_n$  terhadap  $r$  akan bernilai nol, sehingga diperoleh jari-jari inti kritis. Persamaan ini lebih dikenal dengan persamaan Kelvin untuk jari-jari kritis inti.

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s}} \quad (2.5)$$

dengan mensubstitusikan Pers. 2.5 ke Pers. 2.4 diperoleh nilai minimum energi bebas aktivasi penghalang sebagai fungsi jari-jari inti kritis (Lampiran F) adalah

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s})^2} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \gamma \quad (2.6)$$

Laju pengintian mengacu pada pembentukan inti kritis karena hanya pada inti ini awal terjadinya pertumbuhan. Di dalam larutan, proses pengintian terjadi melalui mekanisme polimerisasi (Mesmer, 1976). Ketika konsentrasi ion bakal inti kritis (*polynuclear*) meningkat diatas konsentrasi minimum lewat jenuhnya maka proses pembentukan inti akan berlangsung lebih efektif (Walton, 1969).

Laju pengintian partikel dari larutan dideskripsikan oleh Pers. 2.7.

$$I \approx \frac{2NV_m(kT\gamma)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} e^{-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln \frac{C_{ss}}{C_s})^2}} \quad (2.7)$$

dimana  $N$  adalah jumlah ion per volume dalam larutan dan  $\Delta G_a$  adalah energi aktivasi untuk transport ion ke permukaan partikel (*activation energy for the transport of ion*).

## 2.8 Pertumbuhan Inti (Nuclei Growth)

Proses pertumbuhan inti terjadi apabila inti kritis telah terbentuk. Inti terbentuk pada konsentrasi supersaturasi dan kemudian tumbuh oleh mekanisme transport zat terlarutnya (ion atau molekul) menuju ke permukaan inti. Laju pertumbuhan ini dipengaruhi oleh mekanisme difusi dan penambahan agen pengendap (*precipitating agent*). Difusi zat terlarut menuju permukaan inti partikel yang diasumsikan berbentuk bola dengan jari-jari  $r$  dideskripsikan oleh hukum pertama Fick dimana fluks difusi ( $J$ ) melalui setiap permukaan partikel yang berjari-jari  $r$  tetap untuk setiap ukuran inti.

$$J = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (2.8)$$



dimana  $D$  adalah koefisien difusi dari zat terlarut (ion atau molekul) dan  $C$  adalah konsentrasi zat terlarut. Dengan asumsi bahwa konsentrasi supersaturasi ( $C_{ss}$ ) dipertahankan tidak melebihi konsentrasi batas supersaturasi kritis ( $C_{lim}$ ). Konsentrasi supersaturasi kritis adalah kondisi dimana inti yang terbentuk dalam jumlah maksimumnya yang terletak berjauhan satu sama lain dan masing-masing inti dapat tumbuh dengan laju pertumbuhan masing-masing. Dengan mengintegrasikan Pers. 2.8 diperoleh

$$J = 4\pi r D (C_{lim} - C_{ss}) \dots\dots\dots (2.9)$$

Laju pertumbuhan inti didefinisikan:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{JV_m}{4\pi r^2} \dots\dots\dots (2.10)$$

dengan mensubstitusikan Pers. 2.9 ke Pers. 2.10 diperoleh Pers. 2.11 yang merupakan bentuk umum dari laju pertumbuhan inti.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(C_{lim} - C_{ss})}{r} \dots\dots\dots (2.11)$$

Persamaan 2.12 merupakan bentuk lain dari Pers. 2.11 terkait laju pertumbuhan inti (Lampiran F).

$$\frac{d(r^2)}{dt} = 2Dv_m(C_{lim} - C_s) \dots\dots\dots (2.12)$$

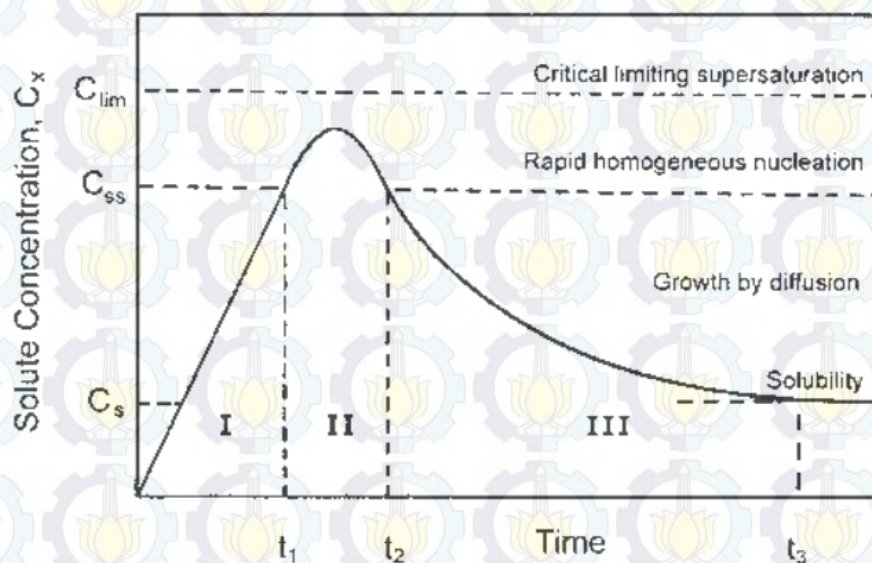
Untuk mengontrol difusi pertumbuhan inti maka Pers. 2.11 haruslah memiliki nilai yang sama untuk setiap ukuran partikel (Reis, 1951). Jika lebar distribusi ukuran partikel adalah  $\Delta r$  untuk rerata jari-jari  $r$  dan  $\Delta r_0$  untuk kondisi awal dengan rerata jari-jari  $r_0$ , dari Pers. 2.11 dapat disimpulkan bahwa pada kondisi dimana konsentrasi zat terlarut, difusifitas atom, konsentrasi molar zat terlarut konstan terhadap waktu maka lebar distribusi relatif ukuran partikel bergantung pada rasio  $\frac{r_0}{r}$  :

$$\frac{\Delta r}{\Delta r_0} = \frac{r_0}{r} \dots\dots\dots (2.13)$$

Pada proses presipitasi, kondisi yang harus dipenuhi agar dapat berlangsung adalah konsentrasi dari zat terlarut yang diendapkan harus melebihi nilai konsentrasi tepat jenuhnya, mekanisme ini digambarkan dalam diagram LaMer pada Gambar 2.3. Jika konsentrasi saat terjadi pengendapan adalah  $C_x$  dimana larutan tidak mengandung inklusi impuritas maka sangat dimungkinkan apabila  $C_x$  dalam kandungan yang tinggi akan melebihi konsentrasi saturasinya  $C_s$  dan



akhirnya akan mencapai kondisi supersaturasi  $C_{ss}$  pada saat  $t_1$ . Ketika konsentrasinya terus ditambah maka larutan akan mencapai konsentrasi supersaturasi kritisnya  $C_{ssc}$ . Pada daerah antara konsentrasi batas supersaturasi kritis  $C_{lim}$  dan konsentrasi supersaturasi terjadi nukleasi homogen yang berlangsung singkat dilanjutkan dengan pertumbuhan inti hingga nilai  $C_x$  akan menurun dibawah  $C_{ss}$  setelah waktu  $t_2$ . Selanjutnya pertumbuhan inti akan terjadi melalui mekanisme difusi dari zat terlarut dan mengendap pada permukaan inti yang terbentuk. Pertumbuhan ini akan berhenti saat mencapai kondisi dimana  $C_x = C_s$ .



Gambar 2.3 Diagram LaMer Pengintian dan Pertumbuhan Inti Partikel.

## 2.9 Karakterisasi Serbuk

Serbuk terdiri dari himpunan unit-unit kecil dengan sifat fisis yang berbeda-beda. Unit kecil ini yang biasa disebut dengan partikel memiliki struktur yang cukup kompleks. Partikel tersusun atas grain (partikel primer) yang didalamnya terdapat susunan atom-atom baik yang teratur (kristal tunggal maupun polikristalin) dan yang tidak teratur (*amorf*). Beberapa serbuk terkadang memiliki distribusi ukuran yang pendek (yang dihasilkan dengan metode presipitasi kimiawi) dan terkadang juga memiliki distribusi ukuran yang sangat lebar (yang dihasilkan dari proses milling). Bentuk partikel juga bervariasi bisa dalam bentuk teratur (bola) maupun bentuk yang tidak teratur. Untuk partikel



yang teratur (bola) diameter partikel merepresentasikan ukuran partikel sedangkan untuk ukuran partikel yang tidak teratur, ukuran partikel direpresentasikan dengan diameter bola yang memiliki volume yang sama. Akan tetapi sangat sulit untuk menentukan diameter pada partikel yang memiliki kesamaan volume karena bentuk yang tidak teratur. Salah satu cara yang dapat digunakan untuk menentukan rata-rata ukuran partikel yang tidak teratur adalah dengan membentuknya dalam bentuk larutan. Kecepatan terminal sistem dapat dibandingkan dengan larutan yang memiliki bentuk teratur yang memiliki densitas yang sama pada kondisi yang sama. Untuk aliran laminar, diameter bola dapat dihitung dengan hukum stokes.

Metode kimia (*wet proses*) pada umumnya sering digunakan untuk mensintesis material serbuk berbasis *advanced ceramics* baik dari material sintetis maupun dari material alam. Sintesis umumnya dimulai dari metode mekanik yang meliputi milling yang bertujuan untuk memecah aglomerat dan mendapatkan karakteristik fisik serbuk yang diharapkan seperti kehomogenan ukuran partikel dan distribusi.

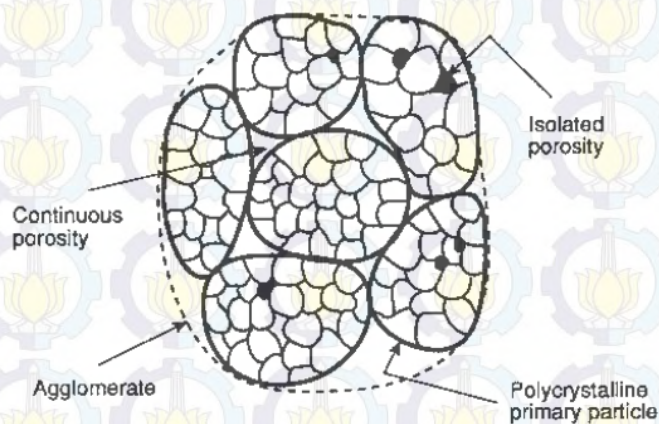
Karakteristik dari serbuk bergantung pada metode yang digunakan dalam proses sintesisnya. Karakterisasi serbuk bertujuan untuk menentukan kontrol kualitas bahan dasar dan gambaran mengenai kemampuan untuk mengontrol mikrostruktur material. Metode yang digunakan akan sangat menentukan sifat fisik, kimia dan karakteristik permukaan serbuk. Karakterisasi serbuk pada umumnya meliputi ukuran, distribusi ukuran, bentuk mikrostruktur, derajat aglomerasi, komposisi kimia dan tingkat kemurnian.

## **2.10 Aglomerasi**

Salah satu masalah umum dalam sintesis serbuk keramik adalah terbentuknya aglomerat khususnya pada serbuk yang halus (*fine powder*). Ketika ukuran partikel (partikel primer/*grain*) menurun (dibawah 1 mikron) partikel akan memiliki kecenderungan untuk berinteraksi satu sama lain hal ini diakibatkan semakin menurunnya ukuran partikel luas permukaan kontak reaksi akan semakin besar sehingga memperbesar peluang terjadinya reaksi dan membentuk aglomerat. Aglomerat adalah kumpulan dari partikel primer akibat



gaya permukaan (*surface force*), *liquid* atau *solid bridge*. Aglomerat mengandung porus yang secara umum terkoneksi satu sama lain. Aglomerat diklasifikasikan menjadi dua yaitu aglomerat lemah (*soft agglomerates*) dan aglomerat kuat (*hard agglomerates*). Aglomerasi lemah adalah aglomerasi yang terbentuk oleh gaya permukaan yang cukup lemah dan bisa pecah membentuk partikel primer oleh *agitasi ultrasonic* didalam larutan. Aglomerat kuat terdiri dari kumpulan partikel primer yang terikat secara kimiawi melalui mekanisme *solid bridges* yang tidak bisa pecah oleh *agitasi ultrasonic* didalam larutan.



**Gambar 2.4 Diagram Skematik Aglomerat**



## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam sintesis zirkonia terdiri dari magnet permanen, *planetary Ball milling*, *ultrasonic cleaner BRANSON 1800*, *hot plate stirrer ciramec*, *magnetic stirrer bar*, *crucible porseline 50 mL*, *furnace tipe Nabertherm*, pH meter digital tipe *Lutron PH-201*, perangkat titrasi. Alat untuk mengkarakterisasi sampel digunakan peralatan XRF tipe *Panalytical type: minipal 4*, XRD tipe *Philips X'Pert PRO*, PSA tipe *Zetasizer Nano ZS (0.3-1000) nm*, DSC/TGA tipe *Linseiss Type: STA PT 1600* serta perangkat lunak *MacTh2!* dan *MAUD*.

##### 3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari pasir zirkon alam yang didatangkan dari daerah Kereng Pangi Kalimantan Tengah, *Potassium Hydroxide (KOH)*, *Acid Chloride (HCl)*, *Ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH)*, dan aquadest.



Gambar 3.1 Pasir Zirkon Kereng Pangi, Kalimantan Tengah



### 3.2 Sintesis Zirkonia

Sintesis diawali dengan melakukan preparasi pasir zirkon alam yang meliputi tiga tahap yaitu proses separasi magnet, proses perendaman asam klorida pekat, dan proses miling. Pada proses separasi magnet digunakan magnet permanen dari bekas *CPU* atau *hardisk* karena kekuatan magnetnya yang cukup besar sehingga membuat jumlah unsur magnetik yang tertarik akan semakin banyak dan prosesnya menjadi lebih cepat. Proses ini dilakukan terus menerus hingga tidak ada lagi unsur yang menempel pada magnet. Pasir yang telah diseparasi kemudian dicuci dengan menggunakan air (*aquadest*) didalam *ultrasonic cleaner* selama 15 menit lalu dikeringkan dengan *hot plate*. Pasir selanjutnya di miling dengan *planetary milling* selama 1 jam dengan kecepatan 180 rpm. Proses miling dengan menggunakan *wet milling* dengan alkohol sebagai media pengikat dengan rasio 30 gram pasir : 50 *zirconia ball* : 20 mL alkohol. Serbuk pasir selanjutnya direaksikan dengan menggunakan HCl dengan rasio 1 gram : 30 mL HCl 2M diaduk selama 30 menit dengan kecepatan 3 rpm dan diendapkan selama satu hari. Endapan yang diperoleh kemudian dipisahkan dengan filtratnya dan dikeringkan. Endapan kering tersebut direaksikan dengan HCl dengan rasio 1 gram : 5 mL HCl pekat diaduk dengan kecepatan 3 rpm pada suhu 60°C selama tiga jam. Setelah campuran dingin maka endapan dengan filtrat dipisahkan dan endapan dikeringkan. Serbuk direaksikan dengan *potassium hydroxide* (KOH) dengan rasio 1 gram serbuk : 1,5 padatan KOH didalam furnace pada suhu 700°C selama tiga jam. Sampel hasil alkali fusion dicuci menggunakan air dengan rasio 1 gram sampel : 30 mL air selama satu jam dengan menggunakan *magnetik stirrer* dengan kecepatan 5 rpm. Pencucian ini dilakukan tiga kali dan setiap akhir pencucian pH larutan diukur dengan menggunakan pH meter. Endapan yang terbentuk diambil kemudian dikeringkan. Setelah sampel kering maka dilakukan pelindihan sampel menggunakan HCl dengan rasio 1 gram sampel : 30 mL HCl 30% diaduk dengan kecepatan 3 rpm pada suhu 80°C selama satu jam. Setelah larutan dingin kemudian ditambahkan dengan air



sebesar dua kali volume HCl yang digunakan sambil diaduk dengan kecepatan 5 rpm selama 15 menit dan diendapkan selama satu hari. Larutan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan gel dengan filtrat. Tahapan selanjutnya yaitu proses kopresipitasi dimana filtrat direaksikan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dengan variasi pengendapan mulai dari pH 3 hingga pH 11, kemudian dibiarkan mengendap selama 12 jam. Hasil endapan tersebut kemudian diambil dan dikeringkan dengan menggunakan oven hingga kering. Setelah kering, selanjutnya sampel dikalsinasi pada suhu  $800^\circ\text{C}$  dengan waktu penahanan 3 jam. Keseluruhan sampel pada proses sintesis ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Sampel Sintesis Zirkonia



### 3.3 Karakterisasi Bahan Uji

#### 3.3.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

*X-Ray Fluorescence* (XRF) digunakan untuk mengetahui komposisi unsur sampel. Pada penelitian ini pengujian sampel dilakukan di laboratorium sentral Universitas Negeri Malang dengan menggunakan alat XRF tipe *Panalytical type: minipal 4*.

#### 3.3.2 Particle Size Analyzer (PSA)

*Particle size analyzer* (PSA) digunakan untuk mengukur distribusi ukuran partikel serbuk dari serbuk zirkonia. Proses preparasi sampel untuk pengujian PSA diawali dengan pembuatan larutan pendispersi serbuk zirkonia. Larutan pendispersi dibuat dengan cara meneteskan 2 tetes detergen/sabun cair ke dalam 50 mL aquadest kemudian diaduk hingga tercampur merata. Sebanyak 0,05 gr serbuk zirkonia dicampurkan ke dalam larutan pendispersi kemudian diaduk hingga merata. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam *ultrasonic cleaner* selama 30 menit, setelah itu ditutup dengan aluminium foil dan diendapkan selama 2 hari. Diambil sebanyak 5 mL sampel kemudian diukur absorbansi pada panjang gelombang 632 nm dengan menggunakan alat Uv-Vis. Dalam penelitian ini digunakan nilai indeks bias zirkonia adalah 2,13. Hasil pengukuran nilai absorbansi sampel dan indeks bias dimasukkan ke dalam input data PSA untuk kemudian dilakukan proses pengukuran. Pada penelitian ini digunakan alat PSA tipe *Zetasizer Nano ZS (0.3-1000) nm* di laboratorium fisika bahan ITS.

#### 3.3.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Identifikasi fasa zirkonia hasil sintesis dilakukan dengan melakukan pengujian difraksi sinar-X dengan menggunakan alat XRD tipe *Philips X'Pert PRO* di laboratorium difraksi sinar-X LPPM ITS. Pengukuran ini dilakukan pada sudut  $20^{\circ}$ - $70^{\circ}$  dengan *step size*  $0,04^{\circ}$  pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA menggunakan target Cu ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). Fasa-fasa yang terbentuk pada pola difraksi sinar-X dianalisis dengan perangkat lunak



*Match!* untuk mengetahui fasa-fasa yang terbentuk dan dengan perangkat lunak *MAUD* untuk menganalisis estimasi ukuran kristal.

#### **3.3.4 *Differential Scanning Calorimetry (DSC) dan Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)***

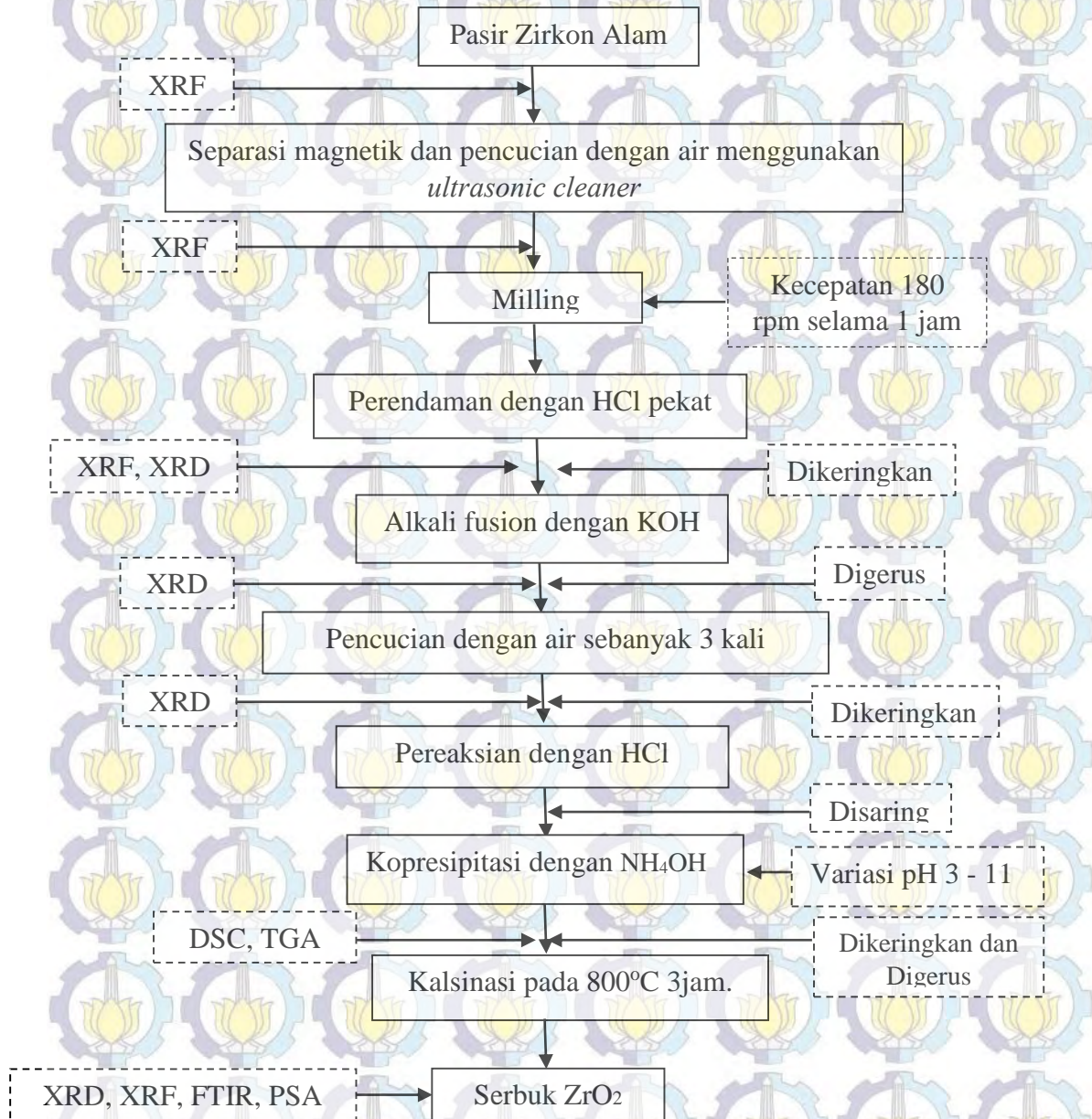
Pengujian DSC dan TGA digunakan untuk menentukan temperatur kalsinasi yang didasarkan pada perubahan massa terhadap perubahan temperatur dan karakteristik dari perubahan tersebut yang mengindikasikan reaksi eksoterm atau reaksi endoterm. Pada penelitian ini digunakan alat DSC dan TGA tipe *Linseiss Type: STA PT 1600* di laboratorium LPPM, ITS.

#### **3.3.5 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)***

Fourier transform infra red (FTIR) digunakan untuk menentukan gugus fungsi dari senyawa sampel yang didasarkan pada penyerapan energi pada panjang gelombang tertentu. Masing-masing gugus fungsi memiliki energi tertentu untuk bervibrasi dalam berbagai modus yang bergantung pada panjang gelombangnya. Pada penelitian ini digunakan alat FTIR tipe *Shimadzu type: IR prestige 21* di laboratorium material, Teknik Material dan Metalurgi, ITS.



### 3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.3 Diagram Alir Penelitian



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Hasil Penelitian

##### 4.1.1 Karakterisasi Pasir Zirkon Alam

Data XRF pasir zirkon alam dari daerah Kerengpangi, Kalimantan Tengah pada Tabel 4.1.

**Tabel 4.1 Data XRF Pasir dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah**

Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	70.40%	Si	0.50%
Ti	19.40%	Mn	0.49%
Fe	6.34%	V	0.44%
Hf	1.23%	Ca	0.27%

Zirkonium (Zr) merupakan kandungan utama unsur dalam pasir zirkon tersebut sehingga membuat pasir ini sebagai bahan dasar untuk proses sintesis zirkonia. Akan tetapi kandungan unsur-unsur pengotor utama seperti titanium (Ti), ferum (Fe) dan hafnium (Hf) membuat pasir ini tidak dapat langsung diproses. Dibutuhkan proses preparasi bahan dasar terlebih dahulu dengan cara separasi magnetik dan perendaman dengan asam klorida pekat. Proses separasi magnetik bertujuan untuk mereduksi unsur-unsur magnetik sehingga diharapkan unsur-unsur magnetik dalam pasir akan menurun. Data XRF pasir zirkon setelah diseparasi dengan magnet pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2 Data XRF Setelah Separasi Magnet**

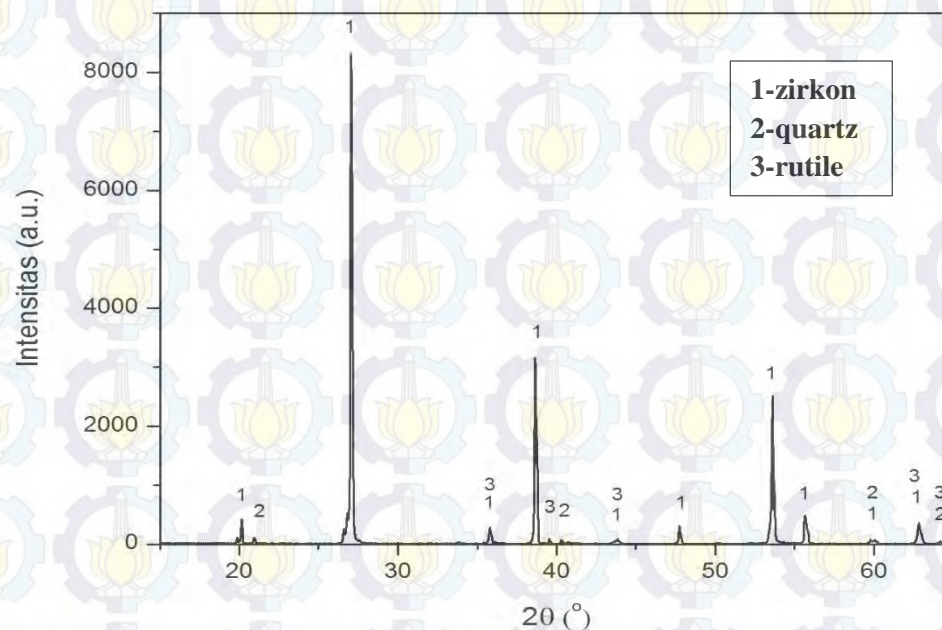
Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	90,90%	Hf	1,27%
Ti	3,59%	Fe	0,28%
Si	2,99%	Ca	0,23%



Setelah dilakukan separasi magnetik ternyata terjadi peningkatan persentase zirkonium yang sangat signifikan seiring dengan penurunan persentase unsur-unsur magnetik seperti unsur Fe. Penurunan dalam jumlah besar terlihat pada unsur Ti. Secara umum unsur Ti tidak bersifat magnetik akan tetapi unsur Ti dapat berikatan dengan unsur lain seperti Fe membentuk senyawa *ilmenite* ( $\text{FeTiO}_4$ ) yang bersifat magnetik. Unsur Ti yang tersisa dimungkinkan adalah unsur Ti yang bersifat nonmagnetik bisa berupa unsur Ti tunggal maupun oksidanya seperti *rutile* ( $\text{TiO}_2$ ). Untuk mereduksi unsur Ti telah dilakukan proses perendaman pasir dengan asam klorida 2M selama 24 jam, kemudian hasil rendaman di reaksikan kembali dengan asam klorida pekat pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Data XRF dan XRD hasil perendaman dengan asam klorida sebagai berikut:

**Tabel 4.3 Data XRF Setelah Perendaman HCl**

Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	95,20%	Si	1,00%
Hf	1,41%	Ca	0,43%
Ti	1,24%	Fe	0,10%



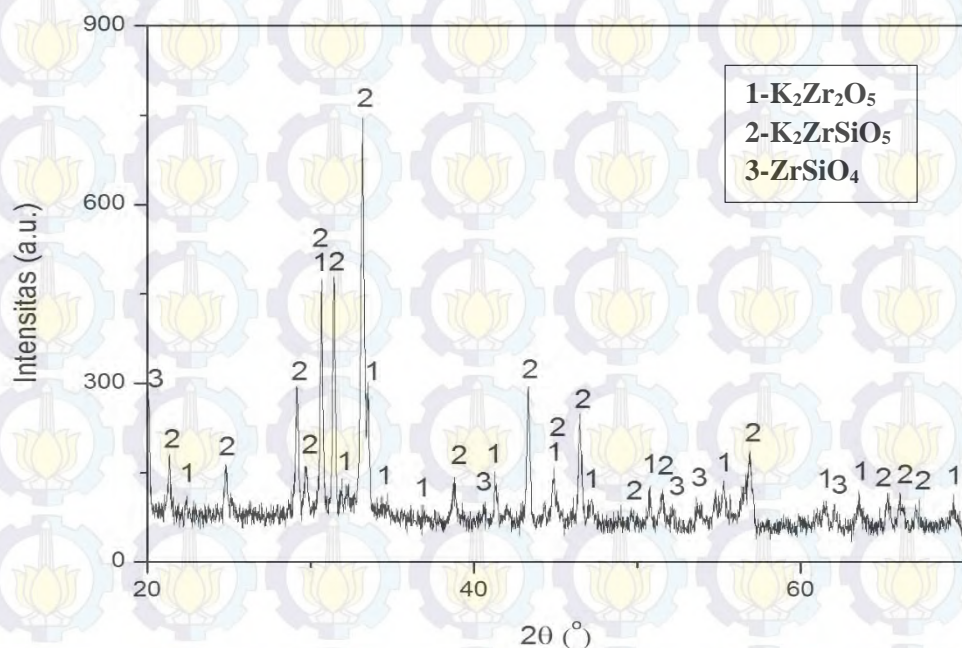
**Gambar 4.1 Pola Difraksi Sinar-X pada Pasir Zirkon yang Telah Dipreparasi**



Terjadi penurunan prosentase Ti yang menunjukkan bahwa selama proses perendaman, terdapat sejumlah unsur Ti yang larut. Akan tetapi prosentase yang relatif tetap justru pada unsur hafnium. Berdasarkan data pola difraksi pada pasir teridentifikasi bahwa dalam pasir terdapat tiga senyawa yaitu zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), silika dengan struktur *quartz* ( $\text{SiO}_2$ ), dan titania dengan struktur *rutile* ( $\text{TiO}_2$ ). Puncak intensitas tertinggi merupakan puncak-puncak dari senyawa zirkon yang umumnya digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan zirkonia. Dari data hasil XRF setelah perendaman dengan HCl, prosentase zirkonium dalam pasir telah mencapai 95,20% dan dari data XRD menunjukkan bahwa puncak-puncak tertinggi teridentifikasi sebagai puncak zirkon maka pasir telah siap untuk disintesis menjadi zirkonia.

#### 4.1.2 Proses Alkali Fusion

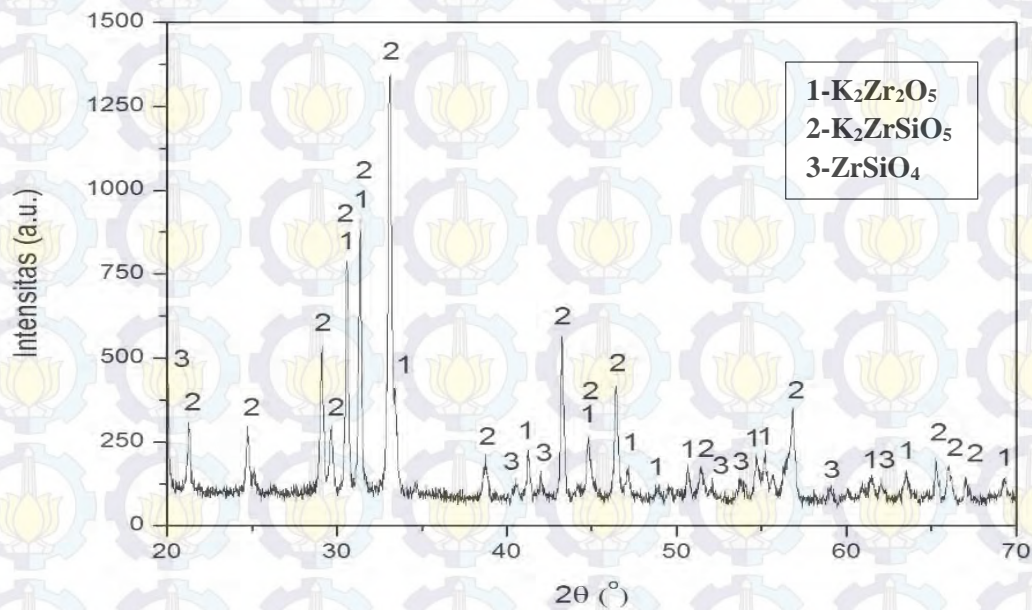
Data XRD sampel hasil dari proses alkali fusi ditunjukkan pada Gambar 4.2. Terbentuk senyawa kalium zirkonat ( $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ), kalium zirkonium silikat ( $\text{K}_2\text{ZrSiO}_5$ ) dan zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) dengan tingkat kristalinitas sampel sebesar 19.56%.



Gambar 4.2 Data XRD Sampel Setelah Proses Alkali Fusion



Data XRD sampel setelah dilakukan pencucian dengan air ditunjukkan pada Gambar 4.3.



**Gambar 4.3 Data XRD Sampel Setelah Proses Pencucian dengan Air**

Hasil pengurangan massa, tingkat kristalinitas dan pH selama proses alkali fusion ditunjukkan pada Tabel 4.4.

**Tabel 4.4 Hasil Pengurangan Massa, Tingkat Kristalinitas dan pH Selama Proses Alkali Fusion**

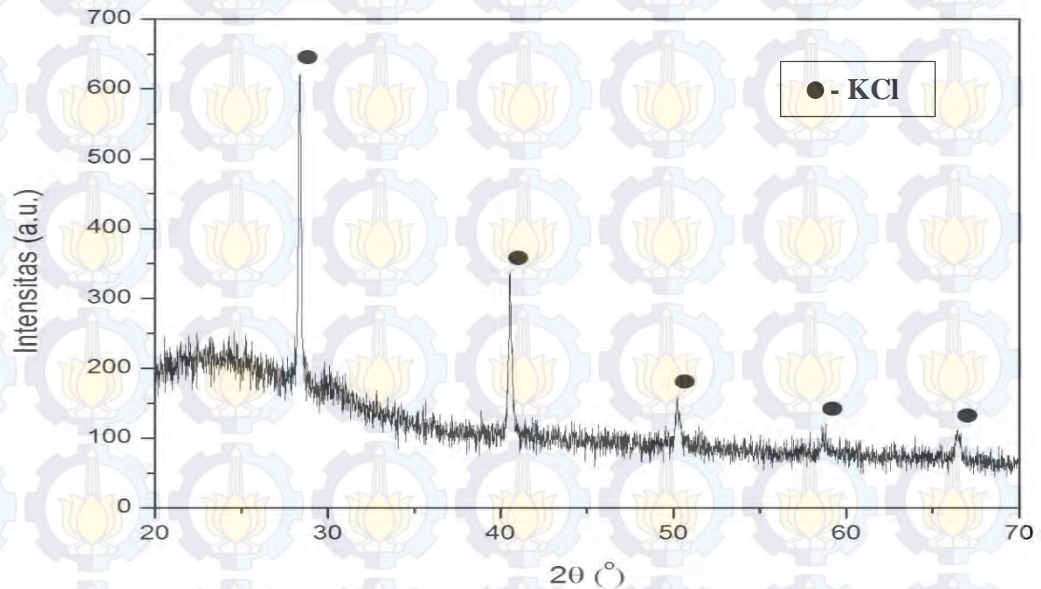
Kondisi	Setelah Alkali Fusion	Setelah pencucian Air
Pengurangan Massa	20,66%	56,82%
Tingkat Kristalinitas	19,56%	31,92%
1x	-	13
pH		
2x	-	11
3x	-	9

Untuk prosentase pengurangan massa dihitung relatif terhadap massa awal sebelum sampel di proses masing-masing alkali fusion dan dicuci air.



#### 4.1.3 Proses Kopresipitasi

Endapan kering dari proses alkali fusion selanjutnya direaksikan dengan asam klorida hingga terbentuk larutan-gel. Pola data difraksi dari serbuk hasil pengeringan gel pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Data XRD Serbuk dari Gel Setelah Dikeringkan

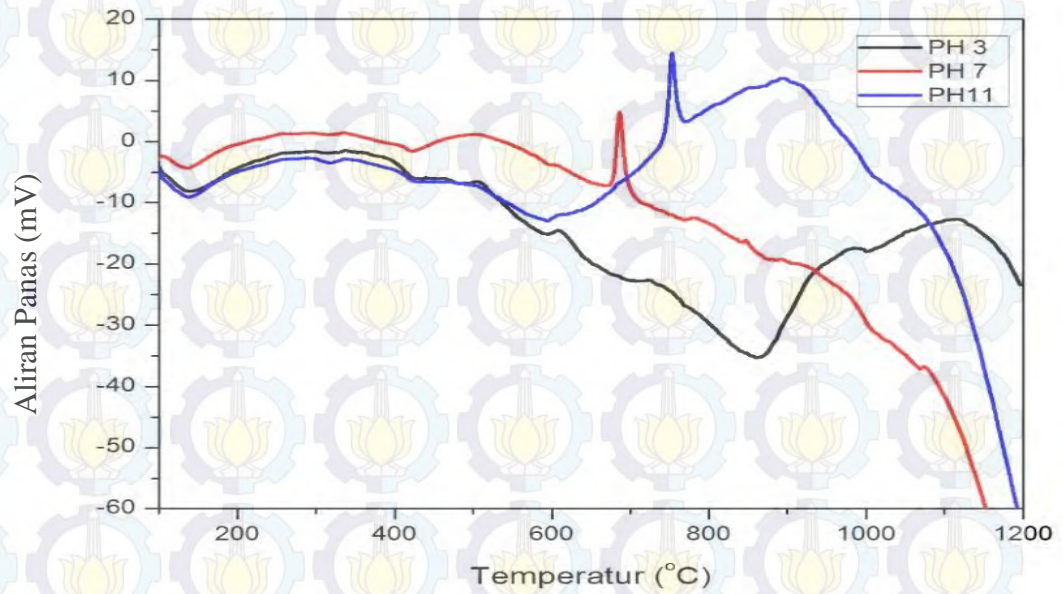
Proses kopresipitasi untuk masing-masing diperoleh endapan kering untuk masing-masing pH pengendapan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Hasil Proses Kopresipitasi

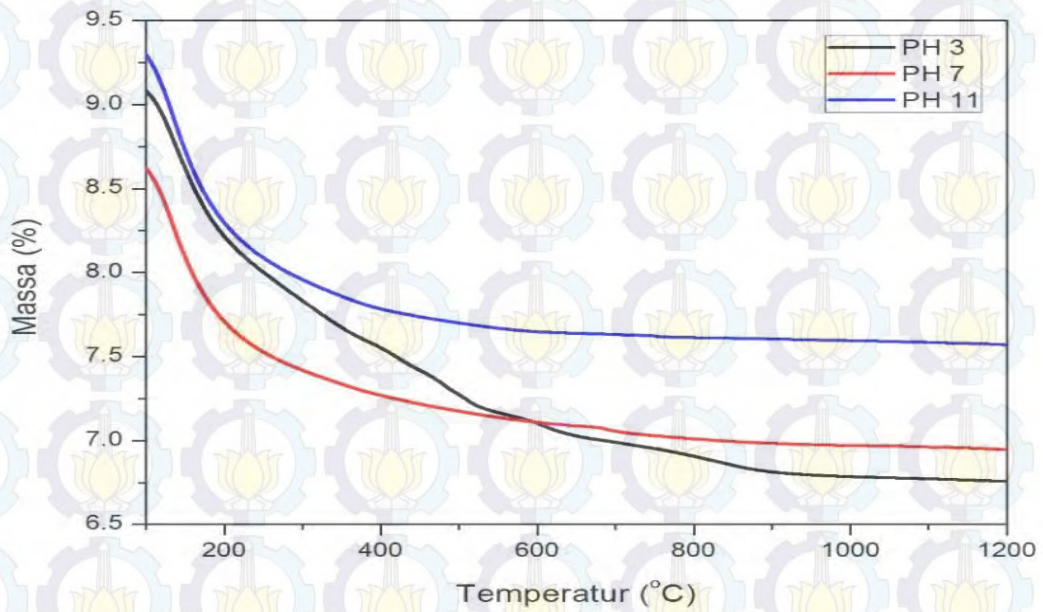
PH	Massa kering (g)
3	1.851
4	1.752
5	1.734
6	1.676
7	1.659
8	1.668
9	1.805
10	1.788
11	1.774



Data DSC dan TGA sampel pada pH 3, 7 dan 11 masing-masing ditunjukkan pada Gambar 4.5. Dari data DSC pada pH 3, 7 dan 11 terjadi reaksi eksoterm masing-masing pada 605°C, 687°C dan 753°C. Sedangkan dari data TGA pada pH 3, 7 dan 11 terjadi kestabilan massa masing-masing pada suhu 951°C, 820°C dan 656°C. Berdasarkan data ini telah ditentukan suhu kalsinasi untuk seluruh sampel pada 800°C selama 3 jam.



(a)



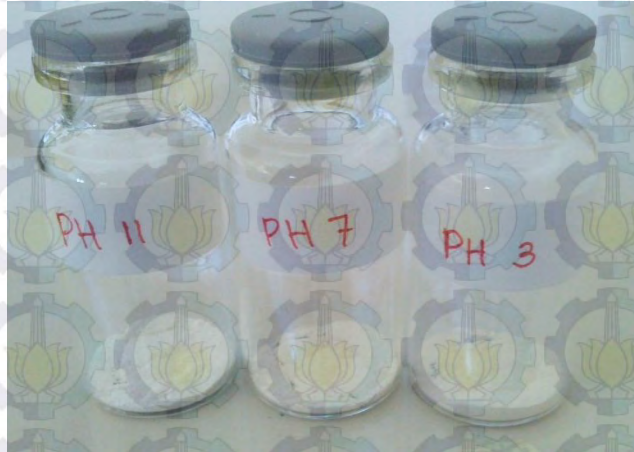
(b)

Gambar 4.5 (a) Data DSC Sampel pH 3, 7 dan 11 Sebelum Kalsinasi, (b) Data TGA Sampel pH 3, 7 dan 11 Sebelum Kalsinasi



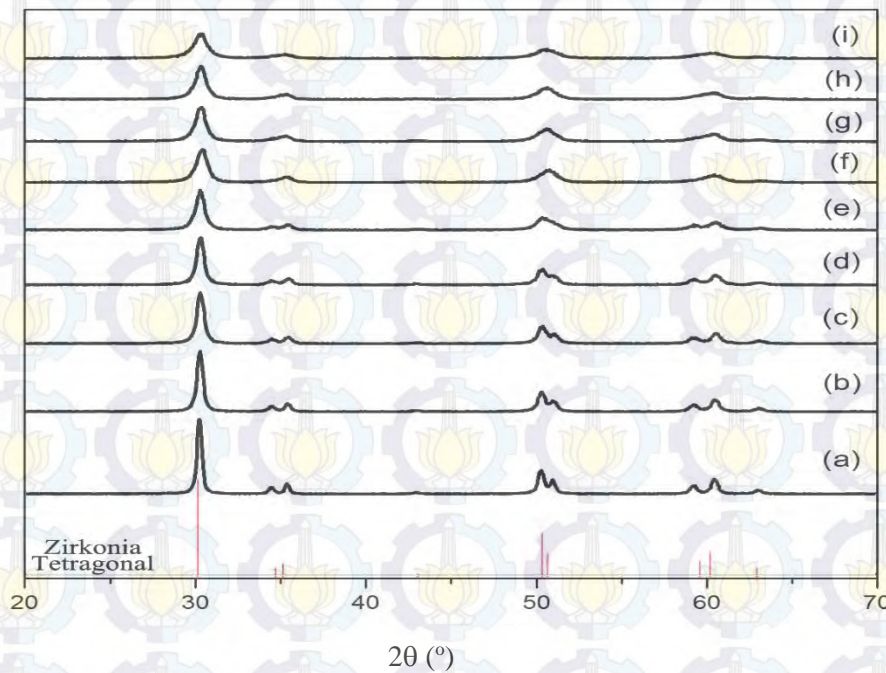
#### 4.1.4 Hasil Sintesis Zirkonia

Setelah melalui proses preparasi bahan baku hingga proses alkali fusion-kopresipitasi diperoleh produk berupa zirkonia serbuk yang ditunjukkan pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.6 Serbuk Zirkonia pada pH 3, 7 dan 11**

Data difraksi seluruh sampel setelah kalsinasi ditunjukkan pada Gambar 4.8. Dari pola difraksi sampel teridentifikasi bahwa zirkonia telah terbentuk dengan stuktur kristal tetragonal.



**Gambar 4.7 Data Difraksi Sampel pada Suhu 800°C selama 3 jam: (a) pH 3, (b) pH4, (c) pH 5, (d) pH 6, (e) pH 7, (f) pH 8, (g) pH 9, (h) pH 10, (i) pH 11**



Data XRF kandungan unsur-unsur serbuk zirkonia pada pH 3, 7 dan 11 ditunjukkan pada Tabel 4.6. Kandungan unsur zirkonium tertinggi tercapai pada sampel pH 3 sedangkan pH 11 kandungan unsur zirkoniumnya relatif rendah dari ketiga sampel karena pada kondisi tersebut masih mengandung unsur silikon sebesar 0,42%.

**Tabel 4.6 Kandungan Unsur pada Zirkonia pH 3, 7 dan 11**

Sampel	Zr (%)	Si (%)	Ti (%)	Hf (%)
pH 3	97,10	-	1,02	1,51
pH 7	96,80	-	1,09	1,49
pH 11	96,30	0,42	1,07	1,47

Dari analisis dengan menggunakan perangkat lunak *MAUD* diperoleh estimasi ukuran kristal untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 4.7. Pada pH 3 - 7 terjadi penurunan estimasi ukuran kristal zirkonia. Sedangkan pada pH 7 - 11 terjadi kenaikan estimasi ukuran kristal akan tetapi tidak terlalu signifikan.

**Tabel 4.7 Estimasi Ukuran Kristal**

pH	Estimasi ukuran kristal (nm)
3	93
4	83
5	79
6	50
7	13
8	13
9	14
10	14
11	16

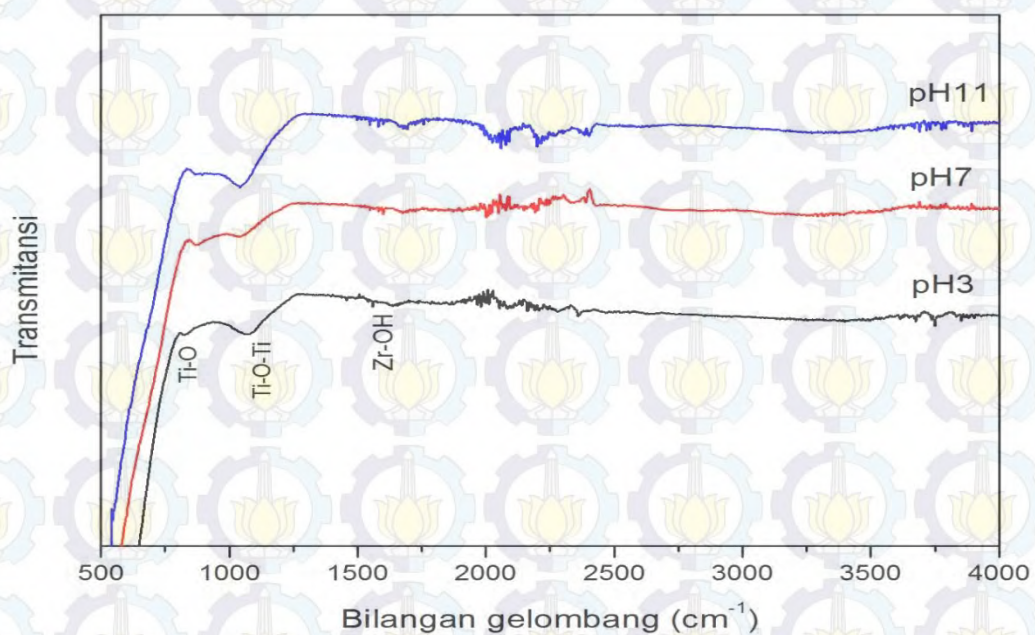


Dari data PSA (*Particle Size Analyzer*) diperoleh rata-rata distribusi ukuran partikel untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 4.8.

**Tabel 4.8 Distribusi Ukuran Partikel Zirkonia**

pH	Ukuran Partikel (nm)	Standart Deviasi (nm)
3	143	72
4	173	76
5	177	67
6	177	62
7	260	255
8	200	95
9	197	67
10	178	67
11	179	68

Data FTIR serbuk zirkonia pada sampel 3, 7 dan 11 ditunjukkan pada Gambar 4.10.



**Gambar 4.8 FTIR Serbuk Zirkonia pada pH 3, 7 dan 11**



## 4.2 Pembahasan

Dari data XRF pasir zirkon alam dari daerah Kereng Pangi, Kalimantan Tengah terlihat bahwa kandungan unsur terbesar dalam pasir tersebut merupakan unsur zirkonium. Dalam sintesis zirkonia kandungan zirkonium dalam bahan baku merupakan hal yang paling penting terkait dengan kemurnian produk. Permasalahan umum yang dihadapi adalah adanya unsur impuritas yang memiliki kemiripan sifat baik fisis maupun kimiawi. Keberadaan unsur impuritas ini akan berdampak pada rendahnya kualitas kemurnian produk yang dihasilkan. Pemilihan bahan baku dan metode separasi yang tepat diharapkan dapat meningkatkan kualitas produk dan menekan biaya operasional. Pasir zirkon alam dari daerah Kereng Pangi memiliki kandungan unsur zirkonium yang relatif tinggi yaitu sebesar 70% sehingga membuat pasir ini tepat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan serbuk zirkonia. Adanya unsur lain yang cukup signifikan kadarnya seperti titanium, ferum dan hafnium membuat pasir ini tidak bisa langsung diproses menjadi zirkonia. Diperlukan proses preparasi terlebih dahulu sebelum pasir benar-benar siap diproses. Proses preparasi meliputi proses separasi magnetik, proses perendaman asam klorida pekat dan proses milling. Proses separasi magnetik bertujuan untuk mereduksi unsur-unsur magnetik terutama unsur besi dan senyawa *ilmenite* ( $\text{FeTiO}_4$ ). Proses ini dipilih karena zirkonium maupun zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) tergolong dalam mineral non magnetik. Tabel 4.2 menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kadar zirkonium yang signifikan menjadi 90%. Kadar unsur titanium yang masih relatif tinggi sekitar 3,59% mengindikasikan bahwa terdapat unsur titanium yang bersifat non magnetik atau yang terjebak dalam butiran-butiran pasir yang ukurannya relatif besar. Proses milling dipilih karena dapat mereduksi ukuran pasir yang memungkinkan dapat melepaskan sejumlah unsur titanium yang terjebak. Selain itu proses milling dapat meningkatkan kereaktifan partikel karena dengan mengecilnya ukuran partikel maka luas area permukaan kontak reaksi menjadi semakin besar. Hal ini sangat menguntungkan dalam proses berikutnya. Proses perendaman asam pekat diharapkan dapat mereduksi unsur-unsur logam pengotor seperti titanium. Tabel 4.3 menunjukkan bahwa setelah perendaman terjadi penurunan kadar titanium yang kurang signifikan karena



masih terdapat sekitar 1,24% kadar titanium. Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi sinar-X pada pasir. Teridentifikasi bahwa dalam pasir terdapat tiga senyawa yang masing-masing adalah zirkon, silika (*quartz*) dan titania (*rutile*). Puncak intensitas tertinggi relatif teridentifikasi merupakan puncak yang didifraksikan oleh zirkon dimana senyawa ini merupakan senyawa utama sebagai bahan baku pembuatan zirkonia. Berdasarkan Tabel 4.3 dan Gambar 4.1 pasir zirkon telah siap untuk disintesis menjadi zirkonia.

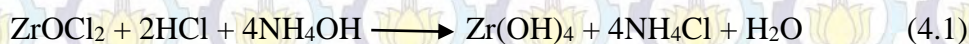
Pengurangan massa yang cukup signifikan ditunjukkan pada Tabel 4.4. Pengurangan massa ini disebabkan yang pertama oleh melekatnya hasil fusi dalam *crucible* yang membentuk semacam kerak sehingga masih banyak sampel yang menempel dalam dinding *crucible*. Kedua saat proses pencucian dengan air karena ukuran partikel yang relatif sangat kecil sehingga tidak cukup waktu untuk melakukan pengendapan sehingga banyak terbuang saat proses tersebut. Pada proses alkali fusi terjadi dekomposisi dari KOH sebagai *fluxing agent* sehingga terbentuk gugus fungsi hidroksil (O-H). Keberadaan gugus fungsi ini menyebabkan struktur kristal menjadi tidak teratur sehingga berakibat pada menurunnya tingkat kristalinitas karena gugus fungsi ini memiliki kecenderungan untuk membentuk struktur amorf (Rahaman, 1995). Pada saat hasil fusi dicuci dengan menggunakan aquadest terjadi reaksi hidrolisis pada sampel. Reaksi hidrolisis ini mengikat gugus hidroksil dan menguraikannya. Hilangnya gugus hidroksil dalam struktur ditandai dengan menurunnya nilai pH larutan dan menyebabkan tingkat kristalinitas sampel meningkat. Telah dilaporkan bahwa *melting point* dari KOH adalah 406°C (Manhique *et al.*, 2003).  $\Delta G$  untuk reaksi fusi dengan KOH pada suhu 298°C lebih negatif dibandingkan dengan NaOH oleh karena itu diharapkan jumlah zirkon yang terdekomposisi menjadi semakin banyak (Abdelkeder *et al.*, 2007). Pada penelitian ini telah dilaporkan juga bahwa reaksi fusi KOH dengan zirkon pada suhu 700°C selama 60 menit menghasilkan prosentase dekomposisi zirkon sebesar 96%. Prosentase dekomposisi zirkon meningkat sebesar 2% saat *holding time* meningkat dari 60 menit hingga 90 menit. Proses dekomposisi juga bergantung pada rasio dari zirkon dengan *fluxing agent* yang digunakan. Pada penelitian ini dengan masih adanya zirkon dan terbentuknya kalium zirkonium



silikat ( $K_2ZrSiO_5$ ) yang tidak larut didalam air menunjukkan bahwa jumlah KOH yang digunakan untuk proses dekomposisi senyawa zirkon tidak mencukupi. Dengan demikian rasio molar zirkon dan KOH yang digunakan kurang tepat. Hal ini dikarenakan bahan baku pasir zirkon yang digunakan masih mengandung unsur-unsur impuritas yang kemungkinan besar berperan dalam kasus ini. Kalium zirkonium silikat akan terdissosiasi selama proses leaching dengan asam klorida sehingga kadar silika didalam filtrat meningkat dan akan berdampak pada proses berikutnya.

Terbentuknya kristal KCl dan amorf pada serbuk dari gel yang dihasilkan pada proses leaching dengan HCl ditunjukkan pada Gambar 4.4. Kristal KCl yang terbentuk menunjukkan bahwa unsur kalium pada senyawa kalium zirkonium silikat telah terdissosiasi. Tingkat kristalinitas yang rendah sekitar 5,43% dan kurangnya data pendukung seperti data XRF membuat material amorf yang terbentuk tidak dapat diidentifikasi.

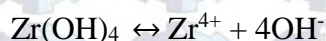
Dari hasil pengamatan dilaporkan bahwa filtrat mulai jenuh pada pH 1. Hal ini didasarkan pada perubahan warna filtrat dari kuning menjadi bening dan tidak terjadi endapan. Ketika titrasi dilanjutkan mulai terbentuk nukleasi pada filtrat akan tetapi seiring dengan pengadukan inti tersebut larut kembali hingga pada saat mencapai pH 2 warna filtrat berubah dari bening menjadi keruh akan tetapi setelah didiamkan belum terbentuk endapan sehingga pada kondisi tersebut filtrat dalam kondisi tepat jenuh. Reaksi selama proses presipitasi adalah:



Dalam reaksi diatas  $NH_4Cl$  akan larut sedangkan  $Zr(OH)_4$  akan mengendap apabila kondisi supersaturasi larutan dicapai (Pauling, 1970). Kondisi supersaturasi didefinisikan sebagai kondisi dimana konsentrasi zat terlarutnya ( $Zr(OH)_4$ ) lebih besar daripada konsentrasi kelarutannya. Nilai kelarutan dari  $Zr(OH)_4$  dalam air adalah 0,02 g/100mL. Dengan nilai massa molekul relatif  $Zr(OH)_4$  sebesar 159,253 gr/mol maka diperoleh konsentrasi kelarutannya



$C_s$  adalah  $1,26 \times 10^{-3}$  M. Nilai hasil kali kelarutan  $Zr(OH)_4$  ditentukan dengan persamaan reaksi berikut:



Sehingga nilai  $K_{sp}$   $Zr(OH)_4$  untuk media pelarut air adalah  $0,81 \times 10^{-12}$ . Larutan akan membentuk endapan apabila nilai hasil kali konsentrasi ion produk lebih besar daripada nilai  $K_{sp}$ -nya. Larutan mulai mengendap pada pH 3 dimana konsentrasi  $Zr(OH)_4$  untuk masing-masing pH telah melebihi konsentrasi kelarutannya. Dengan menggunakan persamaan reaksi 4.1 dapat diperoleh konsentrasi  $Zr(OH)_4$  untuk masing-masing pH yang ditunjukkan pada Tabel 4.9.

**Tabel 4.9 Konsetrasi  $Zr(OH)_4$**

pH	Volume $NH_4OH$ 13,4 M	Konsentrasi $Zr(OH)_4$ M
3	34	0.34
4	45	0.44
5	55	0.52
6	63	0.58
7	78	0.69
8	100	0.84
9	150	1.12
10	400	1.91
11	700	2.35

Pada saat proses kopresipitasi terjadi kompetisi antara ion  $H^+$  dengan ion positif lainnya seperti  $Zr^{4+}$  (ion logam dominan) dalam proses pengikatan ion  $OH^-$ . Ketika  $NH_4OH$  dicampurkan kedalam filtrat maka akan terdissosiasi dan membentuk ion  $NH_4^+$  dan ion  $OH^-$ . Ion  $OH^-$  akan cenderung berikatan dengan  $H^+$  membentuk molekul  $H_2O$  daripada dengan ion  $Zr^{4+}$  sedangkan ion  $NH_4^+$  akan berikatan dengan ion  $Cl^-$  yang masih tersisa dalam filtrat membentuk larutan  $NH_4Cl$ . Seiring dengan meningkatnya nilai pH maka jumlah ion  $OH^-$  akan semakin meningkat. Proses kompetisi ini dapat diamati dari perubahan



warna filtrat. Pada pH 1 jumlah  $\text{Cl}^-$  yang ada dalam filtrat telah habis bereaksi dengan  $\text{NH}_4^+$  membentuk larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yang ditandai dengan perubahan warna dari kuning menjadi bening. Ketika pH dinaikkan maka akan terbentuk nukleasi gel didalam filtrat. Nukleasi gel ini akan tumbuh seiring dengan meningkatnya jumlah ion  $\text{OH}^-$  dalam filtrat. Pada pH transisi terjadi kompetisi antara ion  $\text{H}^+$  dengan  $\text{Zr}^{4+}$  dalam mengikat ion  $\text{OH}^-$ . Pada kondisi ini pH filtrat menjadi tidak stabil sehingga memerlukan waktu yang relatif lama dalam proses pengendapan gel. Sedangkan pada pH diatas 7 laju pengendapan semakin meningkat karena pada kondisi ini tidak terjadi kompetisi pengikatan ion  $\text{OH}^-$ . Hal ini diakibatkan ion  $\text{H}^+$  telah habis bereaksi dengan  $\text{OH}^-$  sehingga memperbesar peluang terbentuknya nukleasi gel dan proses pengendapannya berlangsung lebih cepat.

Pada daerah reaksi eksoterm, meningkatnya suhu reaksi seiring dengan meningkatnya pH (Gambar 4.5 (a)). Hal ini dikarenakan struktur atom sampel dan kandungan air masing-masing (keberadaan gugus hidroksil). Pada saat proses kopresipitasi pH 3 memiliki laju pengendapan yang paling rendah dari pada pH 7 dan pH 9. Laju pengendapan yang rendah mengakibatkan proses penyusunan atom-atom menjadi lebih teratur sehingga secara struktur atom, keteraturan atom pada pH 3 lebih tinggi daripada pH 7 dan 11. Oleh karena itu hanya dibutuhkan energi termal yang relatif lebih kecil dalam proses kristalisasinya. Berbeda dengan pH 11 yang memiliki laju pengendapan yang lebih cepat sehingga tidak cukup waktu untuk atom-atom mengatur diri dalam sistem keteraturan sehingga diperlukan energi yang lebih banyak yang ditandai dengan tingginya suhu reaksi relatif terhadap sampel pH 3 dan 7. Keberadaan gugus hidroksil ini menyebabkan sampel cenderung memiliki struktur amorf sehingga diperlukan suhu yang lebih tinggi untuk membentuk fasa kristalin. Kestabilan massa untuk masing-masing sampel berbeda-beda pada rentang suhu yang bervariasi (Gambar 4.5 (b)). Pengurangan massa ini diindikasikan dengan adanya proses *degassing* pada sampel. Sampel pH 11 terjadi kestabilan massa pada suhu yang relatif rendah dibandingkan dengan dengan pH 7 dan 3. Hal ini dikarenakan pada pH 11 diindikasikan memiliki gugus hidroksil yang lebih dominan sehingga kadar molekul  $\text{H}_2\text{O}$  relatif lebih banyak dan akan



menguap seiring dengan meningkatnya suhu. Mekanisme yang lebih kompleks terjadi jika gugus hidroksil ini terjebak didalam struktur kristal dan keberadaan unsur pengotor seperti sisa ion  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{H}^+$  dalam sampel khususnya pada pH rendah. Diperlukan temperatur yang relatif sangat tinggi untuk melepaskan ion-ion tersebut menjadi gas. Hal ini dapat diamati pada pH 3 dimana memiliki kestabilan massa pada suhu yang relatif sangat tinggi sebesar  $951^\circ\text{C}$ . Hal ini dapat dijelaskan karena pada proses kopresipitasi pada pH 3 jumlah ion  $\text{H}^+$  berlebih dalam filtrat. Di sisi lain laju pengendapan yang relatif lebih lama lebih lama memungkinkan terjadi gugus hidroksil terjebak di dalam struktur kristal.

Pola difraksi sinar-X pada serbuk zirkonia pada seluruh sampel dan teridentifikasi menggunakan perangkat lunak *Match!* bahwa zirkonia yang terbentuk memiliki struktur tetragonal. Pada pH di atas tujuh terjadi *overlapping* pada beberapa puncak. Hal ini diakibatkan karena lebar puncak meningkat yang mengindikasikan bahwa keteraturan atom didalam susunan kristal menurun. Penurunan keteraturan atom ini disebabkan oleh ukuran kristal yang mengecil. Pada saat didifraksi partikel yang memiliki keteraturan kristal yang rendah akan mendifraksikan pada jangkauan yang lebih lebar sehingga mengakibatkan intensitas pola difraksinya menurun akan tetapi lebar puncaknya meningkat.

Pada pH 11 masih terdapat unsur silikon sebesar 0,42% sehingga membuat prosentasi kandungan unsur zirkonium relatif rendah. Hal ini terjadi karena pada pH ini memiliki jumlah *fluxing agent* yang berlebih sehingga memungkinkan unsur Si juga ikut mengendap. Estimasi ukuran kristal pada pH 3 – 7 terjadi penurunan ukuran kristal. Hal ini diakibatkan karena dengan meningkatnya pH gugus hidroksil dalam sampel menjadi bertambah sehingga memiliki kecenderungan membentuk struktur amorf. Laju pengendapan menurun seiring dengan menurunnya pH sehingga membuat atom-atom memiliki cukup waktu dalam menyusun keteraturan. Hal yang berbeda terjadi pada pH 7-11 dimana justru terjadi peningkatan estimasi ukuran kristal zirkonia akan tetapi peningkatan ini tidak cukup signifikan dari 13 nm pada pH 7 dan 16 nm pada pH 11. Telah dilaporkan bahwa ukuran kristal dari partikel nano alumina meningkat dengan meningkatnya pH larutan pada rentang pH 7-10 dengan ukuran kristal 4,0 - 5,5 nm (Amirsari *et al.*, 2015). Hal ini disebabkan



karena peningkatan pH membentuk gel kuat yang membuat partikel menjadi semakin dekat satu-sama lain sehingga berpeluang untuk membentuk nukleasi pada pH yang lebih tinggi dan membentuk struktur kristal yang lebih besar.

Proses nukleasi terjadi apabila nilai jari-jari inti yang terbentuk melebihi jari-jari kritisnya dan memiliki energi yang cukup melebihi energi aktivasi penghalangnya. Pada Pers 2.5 terlihat bahwa jari-jari kritis  $r_c$  berbanding terbalik dengan rasio  $\frac{C_{ss}}{C_s}$ . Rasio ini bernilai lebih dari satu sehingga terbukti bahwa pada kondisi ini inti kristal telah tumbuh dan terbentuk. Hubungan rasio  $\frac{C_{ss}}{C_s}$  terhadap energi aktivasi penghalangnya semakin besar rasio ini maka energi penghalang pembentukan inti akan menjadi semakin kecil sehingga kristal dapat mulai untuk tumbuh (Pers 2.4).

Model perhitungan estimasi ukuran kristal secara teoritis dapat diperoleh dengan mengintegrasikan Pers. 2.12 (Lampiran F) sehingga diperoleh persamaan estimasi ukuran kristal teoritis adalah:

$$r = (2DV_m(C_{lim} - C_x)t)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (4.1)$$

Dimana D adalah difusifitas atom oksigen pada pembentukan zirkonia,  $V_m$  merupakan volume molar zirkonia,  $C_{lim}$  adalah konsentrasi batas kritis supersaturasi,  $C_x$  adalah konsentrasi pada saat pengendapan dan t adalah waktu kalsinasi. Difusifitas atom oksigen pada pembentukan zirkonia (Madeysky *et al*, 1968) adalah

$$D = 9,73 \times 10^{-3} e^{-56 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} (\text{cm}^2/\text{s}) \dots \dots \dots (4.2)$$

Dimana R adalah konstanta umum gas ideal sebesar  $8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  dan T adalah temperatur kalsinasi (K). Telah dilaporkan bahwa densitas zirkonia tetragonal sebesar  $6,1 \text{ gr/cm}^3$  (Ohtaka *et al.*, 1991) dengan massa molekul relatif zirkonia sebesar 123,218 gr/mol maka dapat dihitung nilai volume molar zirkonia tetragonal sebesar  $20,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Dengan asumsi bahwa densitas zirkonia tetragonal tetap untuk setiap variasi pH dan batas konsentrasi kritis supersaturasi dicapai pada 25% diatas konsentrasi supersaturasi kritisnya (konsentrasi pada pH 11) maka diperoleh estimasi hasil perhitungan kristal secara teori seperti ditunjukkan pada Tabel 4.10 menurut Pers. 4.1.



**Tabel 4. 10 Estimasi Ukuran Kristal Teoritis**

pH	Estimasi ukuran kristal secara teoritis (nm)
3	31
4	30
5	29
6	29
7	28
8	27
9	26
10	19
11	14

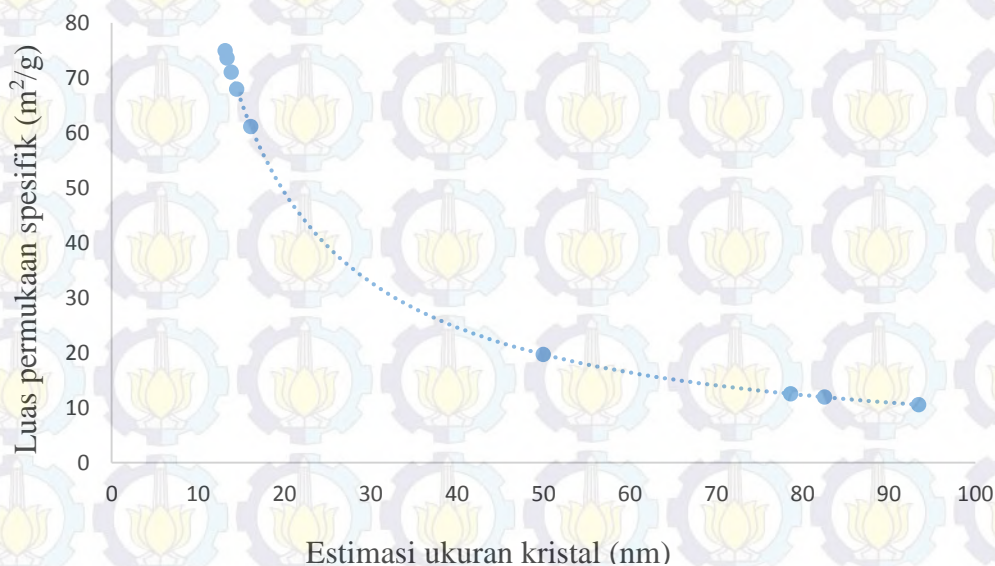
Dari hasil eksperimen (analisa dengan perangkat lunak MAUD) dan perhitungan secara teoritis ini dapat disimpulkan bahwa memiliki kecocokan (penyimpangan rendah) hanya pada daerah ekstrimnya yaitu pH 3 dan pH 11. Perhitungan estimasi ukuran kristal secara teoritis ini hanya mampu memberikan kisaran batas maksimum ukuran kristal yang terbentuk akan tetapi tidak dapat memberikan deskripsi yang valid untuk distribusi ukuran kristal yang ada didalamnya. Hal ini dikarenakan bahwa persamaan diatas akan benar-benar memberikan kisaran yang akurat apabila terbentuk inti tunggal (mononuclei) dan fluks difusi tetap untuk setiap ukuran inti. Jika didalam larutan terdapat impuritas maka mononuclei akan sulit dicapai dan membentuk inti baru. Fluks difusi tetap untuk setiap ukuran inti secara eksperimen sulit untuk dicapai didalam larutan. Hal ini dikarenakan perubahan konsentrasi larutan pada proses pembentukan dan pertumbuhan inti tidak tetap untuk setiap waktu. Morfologi inti yang terbentuk dan tumbuh juga mempengaruhi hasil estimasi ini karena pada penentuan estimasi ukuran kristal diasumsikan bahwa inti kristal tumbuh dan membentuk geometri bola.



Luas permukaan spesifik secara teoritis dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (Shukla *et al.*, 2005):

$$S = \frac{6}{\rho r}$$

dimana  $\rho$  adalah densitas kristal dan  $r$  adalah ukuran kristal dari analisis MAUD, sehingga diperoleh luas permukaan spesifik teoritis sampel pada Gambar 4.11.



**Gambar 4. 9 Luas Permukaan Spesifik Teoritis Nanokristal Zirkonia**

Luas permukaan spesifik dari nano kristal zirkonia akan meningkat tajam pada daerah ukuran kritisnya 50 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa pada daerah dibawah ukuran kritisnya akan memiliki kecenderungan yang lebih besar untuk membentuk aglomerat. Hal ini ditunjukkan dari data hasil PSA pada Tabel 4.8.

Teridentifikasi pada puncak didaerah 500 hingga 1000  $\text{cm}^{-1}$  merupakan vibrasi pemuluran Ti-O dan Ti-O-Ti (Nam *et al.*, 2012). Sedangkan pada daerah 1250-1650  $\text{cm}^{-1}$  merupakan vibrasi pembengkokan dari Zr-OH dan vibrasi Zr-O terdapat pada rentang 450-550  $\text{cm}^{-1}$  (Isfahani *et al.*, 2009). Puncak lebar pada daerah 3400  $\text{cm}^{-1}$  yang mengindikasikan vibrasi pemuluran O-H menunjukkan bahwa kadar air dalam sampel telah menurun.



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan dari hasil analisis dapat disimpulkan bahwa:

1. Dengan metode alkali fusion-kopresipitasi telah berhasil dibuat serbuk zirkonia nanokristal dengan fasa tetragonal yang memiliki estimasi ukuran kristal pada rentang 93 - 13 nm dengan tingkat kemurnian
2. pH pengendapan berpengaruh terhadap ukuran kristal. Pada rentang pH 3 – 7 (rentang asam) estimasi ukuran kristal menurun cukup signifikan dari 93 - 13 nm sedangkan pada rentang pH 7 – 11 (rentang basa) estimasi ukuran kristal sedikit naik dari 13 – 16 nm.
3. Ukuran partikel serbuk pada sampel tidak homogen. Semakin kecil ukuran kristal maka kecenderungan untuk terjadi aglomerasi semakin meningkat. Pada pH 7 dengan ukuran kristal terkecil memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling besar yaitu 260 nm. Sedangkan pada pH 3 dengan ukuran kristal terbesar memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling kecil yaitu 143 nm.

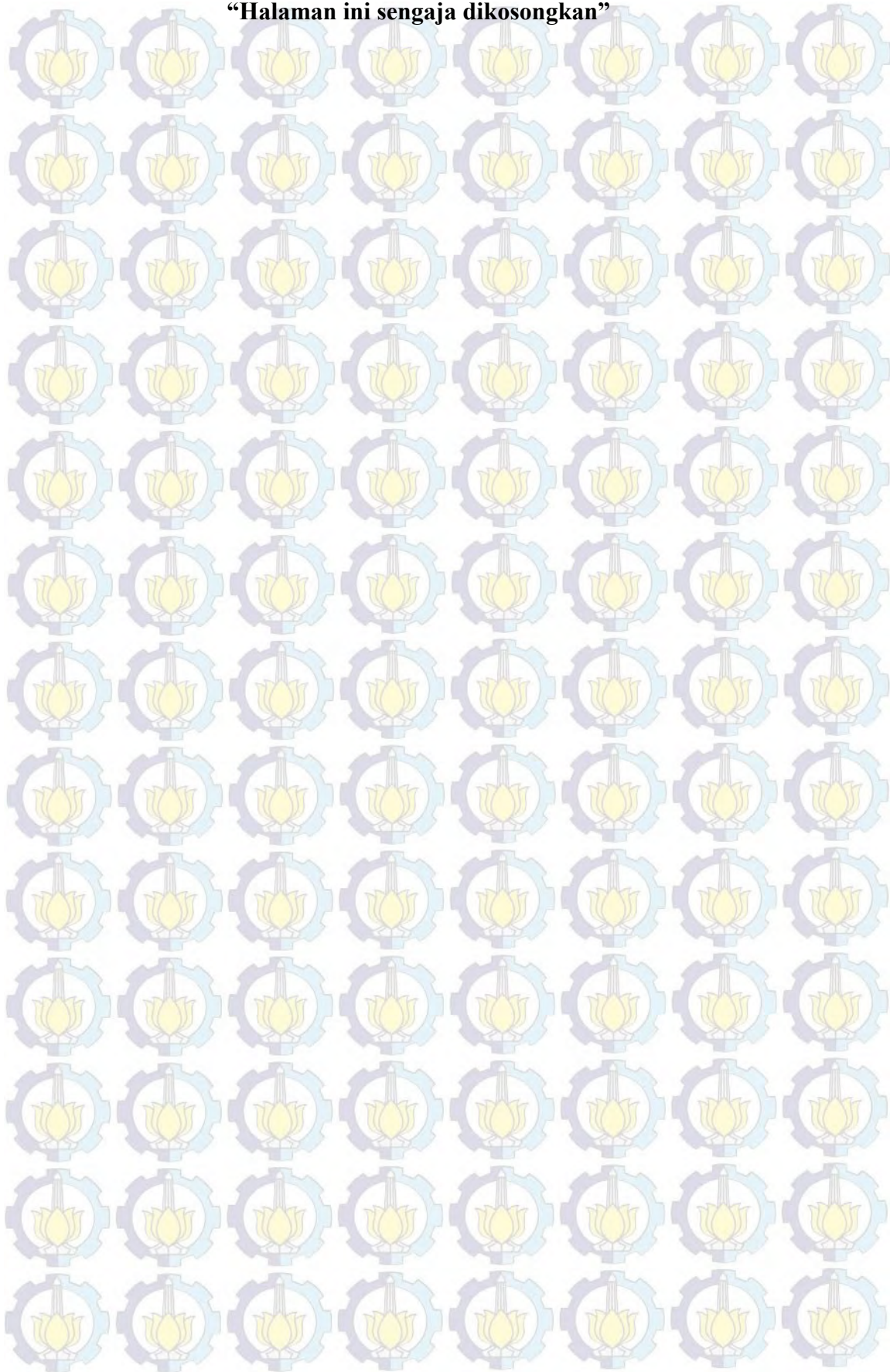
#### **5.2 Saran**

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya adalah:

1. Perlu dilakukan peningkatan pemurnian bahan baku terutama untuk pemisahan unsur-unsur titanium, hafnium dan silikon.
2. Optimasi proses alkali fusion bergantung pada jenis fluxing agent, rasio sepesimen/fluxing agent, suhu dan waktu dekomposisi. Diperlukan kombinasi yang tepat dari keempat faktor tersebut untuk mengoptimalkan proses alkali fusion.



**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**





## DAFTAR PUSTAKA

- Rahaman, M.N. "Ceramic Processing and Sintering", 2<sup>nd</sup> edition.
- Amirsalari, A., dan Shayesteh, S. F. (2015), "Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*. Vol. 82. hal 507-524.
- Srivastava, V. C., dan Das, S. (2015), "Copper succinate nanoparticles synthesis by electrochemical method: Effect of pH on structural, thermal and textural properties", *Materials Letters*. Vol 150. hal 130-134.
- Isfahani, T. D., Jafar, J., Alireza, K., Robert, D., Hamid, R. R., dan Massoud, G. (2012), "Mechanochemical synthesis of zirconia nanoparticles: Formation mechanism and phase transformation", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 31. hal 21-27.
- Sudjoko, D., dan Triyono. (2008), "Peningkatan Kualitas Zirkonia Hasil Olahan Pasir Zirkon," *GANENDRA*, Vol. XI. No.1.
- Greenwood, N. N., dan Earnshaw, A. (1984), "Chemistry of the Elements," Pergamon Press, 1<sup>st</sup> ed. hal 1111-1137.
- Bailar, Jr, J. C. et al. (1993), "Comprehensive Inorganic Chemistry," Pergamon Press. Vol. III. hal 419-490.
- Nielsen, R., dan Chang, T. W. (1996), "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry," Elvers and Hawkins. 5<sup>th</sup> ed. Vol. A28. hal 543-567.
- Cotton, A. F., dan Wilkinson, G. (1976), "Advanced Inorganic Chemistry," John Wiley and Sons. hal 280, 777-787.
- Farnworth, E., Jones, S. L., dan McAlpine, I. (1980), "The production, properties and uses of zirconium chemicals. In: Thompson, R. (ed.) "Speciality Inorganic Chemicals," No. 40. hal 248-279.
- Pourbaix, M. (1974), "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," *National Association of Corrosion Engineers*. Houston. 2<sup>nd</sup> ed. hal 223-229.



- Liu, R., J. Qu, J. Song, T. Qi, A. Du. (2014), "Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production," *Ceramics International*, Vol. 40. hal 1431-1438.
- Kwela, (2006), "Alkali fusion processes for recovery of zirconia and zirconium from zircon sand," *University of Pretoria*, South Africa.
- Behbahani, A., S. Rowshanzamir, A. Esmailifar. (2012), "Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia" *20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012*, Vol. 42. hal 908-917.
- Xu, G., Y.W. Zhang, C.S. Liao, C.H. Yan. (2004), "Tetragonal-to-monoclinic phase transitions in nanocrystalline rare-earth-stabilized zirconia prepared by a mild hydrothermal method," *Journal of The Australian Ceramics Society*, Vol. 87. hal 2275–2281.
- Puclin, T., W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham. (1995), *Mater. Ceramics. Physics*, Vol. 40. No 2. hal 73-81.
- Gupta, C.K., S. Venkatachalam, A.C. Bidaye. (1999), *Metall. Mater. Trans.* Vol. 30. hal 205-213.
- El-Baraway, K.A., S.Z. El-Tawil, A.A. Francis. (2000), "Alkali fusion of zircon sand," *Transaction of the Institute of Mining and Metallurgical sector*, hal C49-C56.
- Kanade, K.G., J.O. Baeg, S.K. Apte, T.L. Prakash, B.B. Kale. (2008), "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method," *Materials Research Bulletin*, Vol. 43. hal 723-729.
- Biswas, R.K., M.A. Habib, A.K. Karmakar, M.R. Islam. (2010), "A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Baking, and Fusion with NaOH," *Hydrometallurgy*, Vol. 103. hal 124–129.
- Purwasmita, B.S., L.D. Larasati, R. Septawendar, A.B. Nugraha, M.R. Aufan, H. Sosiati. (2013), "Synthesis and characterization of zirconia crystal using base hot water treatment (BHWT) method," *Journal of The Australian Ceramics Society*. Vol. 49. No 2. hal 89–94.



Newton, C. R. (2010), "Free Energy of Zircon Based on Solubility Measurements at High Pressure," *Memorial university*, Canada.

Schuilng, D.R.G. (1976), "Energies of formation of zircon, theorite, and phenacite". *Utrecht University*, Netherland.

Mamivand, M., M.A. Zaeem, H. El Kadiri, L.Q. Chen. (2013), "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia," *Acta Materialia*. Vol 61. hal 5223–5235.

Zhang, Y., Jing Zhang. (2014), "First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia," *The 1<sup>st</sup> International Joint Mini-Symposium on Advanced Coatings between Indiana University-Perdue University Indianapolis and Changwon National University*, Proceedings 1. hal 44–54.

Abdelkader, A.M., A. Daher, E. El-Kashef. (2008), "Novel decomposition method for Zircon," *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 460. hal 577-580.

Affatato, S., Goldoni, M., Testoni, M., dan Toni, A. (2001), "Mixed Oxides Prosthetic Ceramic Ball Heads. Part 3: Effect of the ZrO<sub>2</sub> Fraction on the Wear of Ceramic on Ceramic Hip Joint Prostheses. A Long-Term in Vitro Wear Study", *Biomaterials*. Vol. 22. hal 717-723.

Al-Hazmi, M.H. (2005), "Syhthesis, Characterization, and Application of Zirconia and Sulfated Zirconia Derived from Single Source Precursors", Oklahoma State University, Oklahoma.

Dutra, A.J.B., Silva, R.J.F.D., dan Afonso, J.C. (2012), "Alkali Fusion Followed by a Two-Step Leaching of a Brazilian Zircon Concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol 117-118. hal 94-100.

Hiew, M., dan Chegwiddden, P. (2002), "Coated Titanium Dioxide Pigments and Processes for Production and Use", Millenium Inorganic Chemicals, Inc., Hunt Valley, MD (US).

Tikhonovsky, A. (2001), "Plastic Deformation of Cubic Zirconia Single Crystals: The Influence of the Orientation of Compression Axis and Yttria Stabilizer Content", Martin Luther University Halle-Wittenberg, Halle.



- Srinivasan, R., Angelis, R.J.D, Ice, G., dan Davis, .H. (1991), "Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source", *J. Mater. Res.* Vol. 6. No. 6. hal 1287-1292.
- Pilathadka, S., Vahalová, D., Vosáhlo T. (2007) "The Zirconia: a New Dental Ceramic Material. An Overview", *Prague Medical Report.* Vol. 108. No. 1. hal 5–1.
- Manhique, A. (2003), "Optimisation of Alkali-fusion Process for Zircon Sands: A Kinetic Study for the Process." University of Pretoria, Pretoria.
- Manicone, P.F., Iommetti, P.R., dan Raffaelli, L. (2007), "An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications", *Journal of Dentistry.* Vol. 35. hal 819-826.
- Piconi, C., dan Maccauro, G. (1999), "Review Zirconia as a Ceramic Biomaterial", *Biomaterials.* Vol. 20. hal 1-2.
- Rauta, P., P. Manivasakan., V. Rajendran., B. Sahu., B. Panda., P. Mohapatra. (2012), "Phase transformation of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles produced from zircon, Phase transitions," Vol. 85. hal 13-26.
- Ohtaka, O., T. Yamanaka, S. Kume, E. Ito, A. Navrotsky. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74 hal 505-509.
- Shukla, S., S. Seal. (2005), "Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia," *International Materials reviews.* Vol. 50. hal 1-20.
- Madeyski, A., W.W. Smeltzer. (1968), "Oxygen Diffusion in Monoclinic Zirconia," *Mat. Res. Bull.* Vol. 3. hal 369-376.
- Zeiss, L.A., Giesekke, E.W. (1997), "Potential for industrial applications of locally produced zirconium chemicals," *South African Journal of Chemistry.* Vol. 50. hal 136-143.
- Focke, W.W., Manhique, A., Carter, R. (2002), "Lattice model for estimating the opacity of white coatings," *Journal of the American Ceramic Society.* Vol. 85. hal 1139-1144.
- Yamagata, C., Andrade, J.B., Ussui, V., Lima, N.B., dan Paschoal, J.O.A. (2008), "High Purity Zirconia and Silica Powders via Wet Process: Alkali Fusion of Zircon Sand", *Mater. Sci. Forum.* Vol. 591–593, hal. 771–776.



## Lampiran A

### Dokumentasi Proses Sintesis Zirkonia

#### 1. Bahan



#### 2. Proses Preparasi Pasir

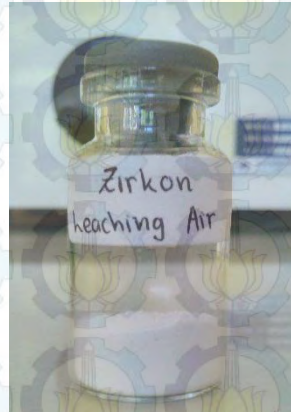


#### 3. Proses Alkali Fusion





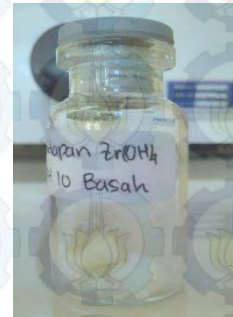
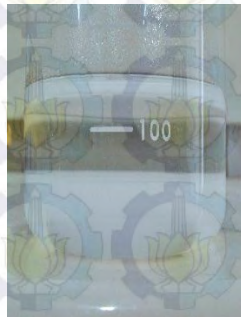
#### 4. Proses Leaching Air



#### 5. Proses Leaching HCl

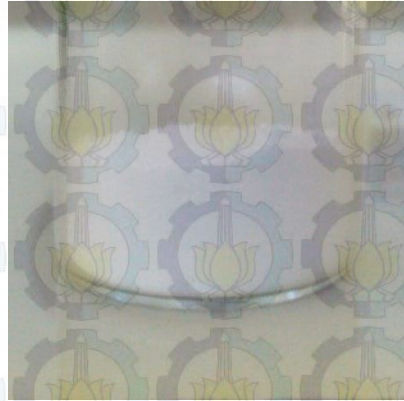


#### 6. Proses Kopresipitasi





## 7. Proses Drying

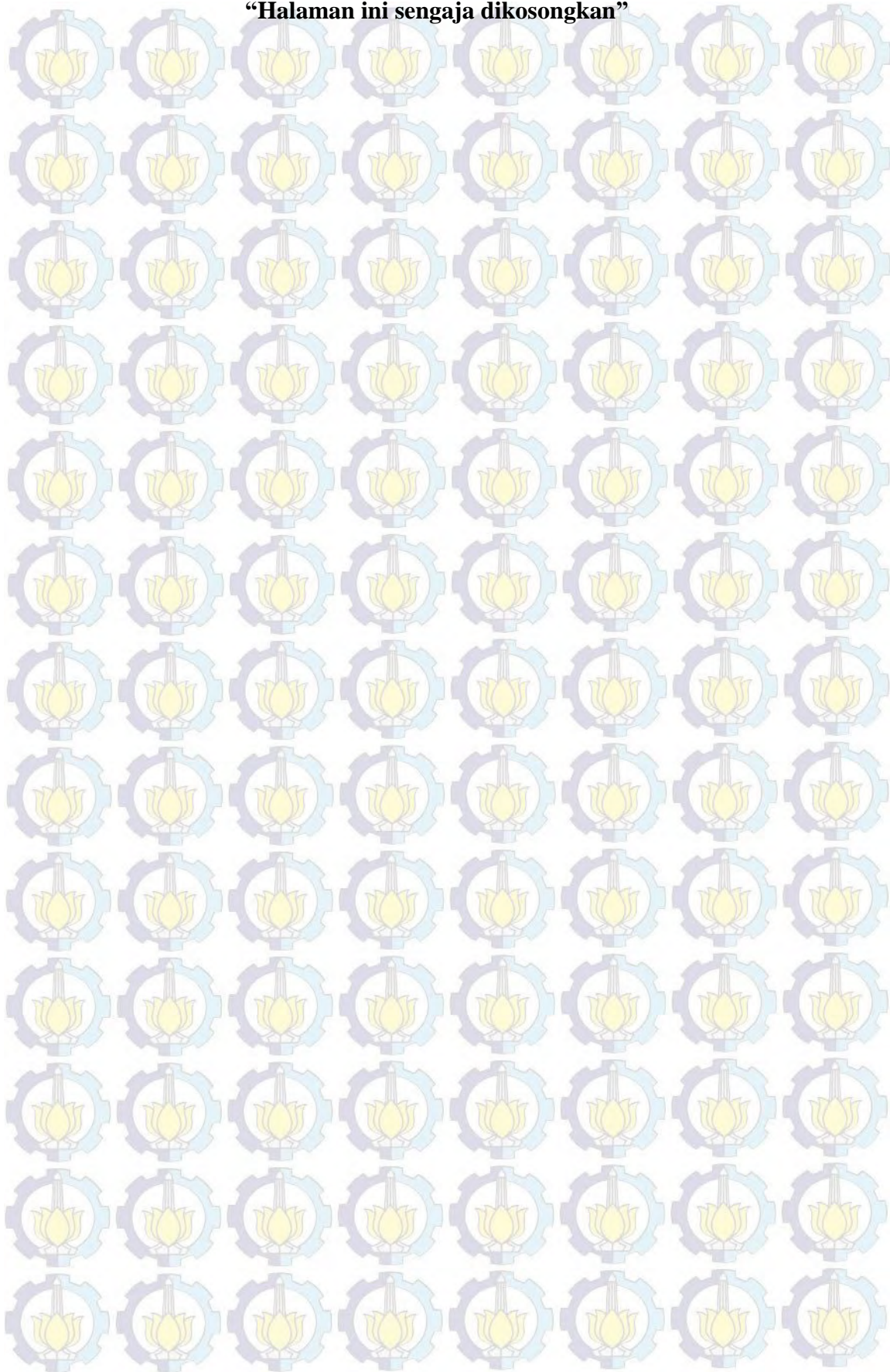


## 8. Produk Serbuk Zirkonia





**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**





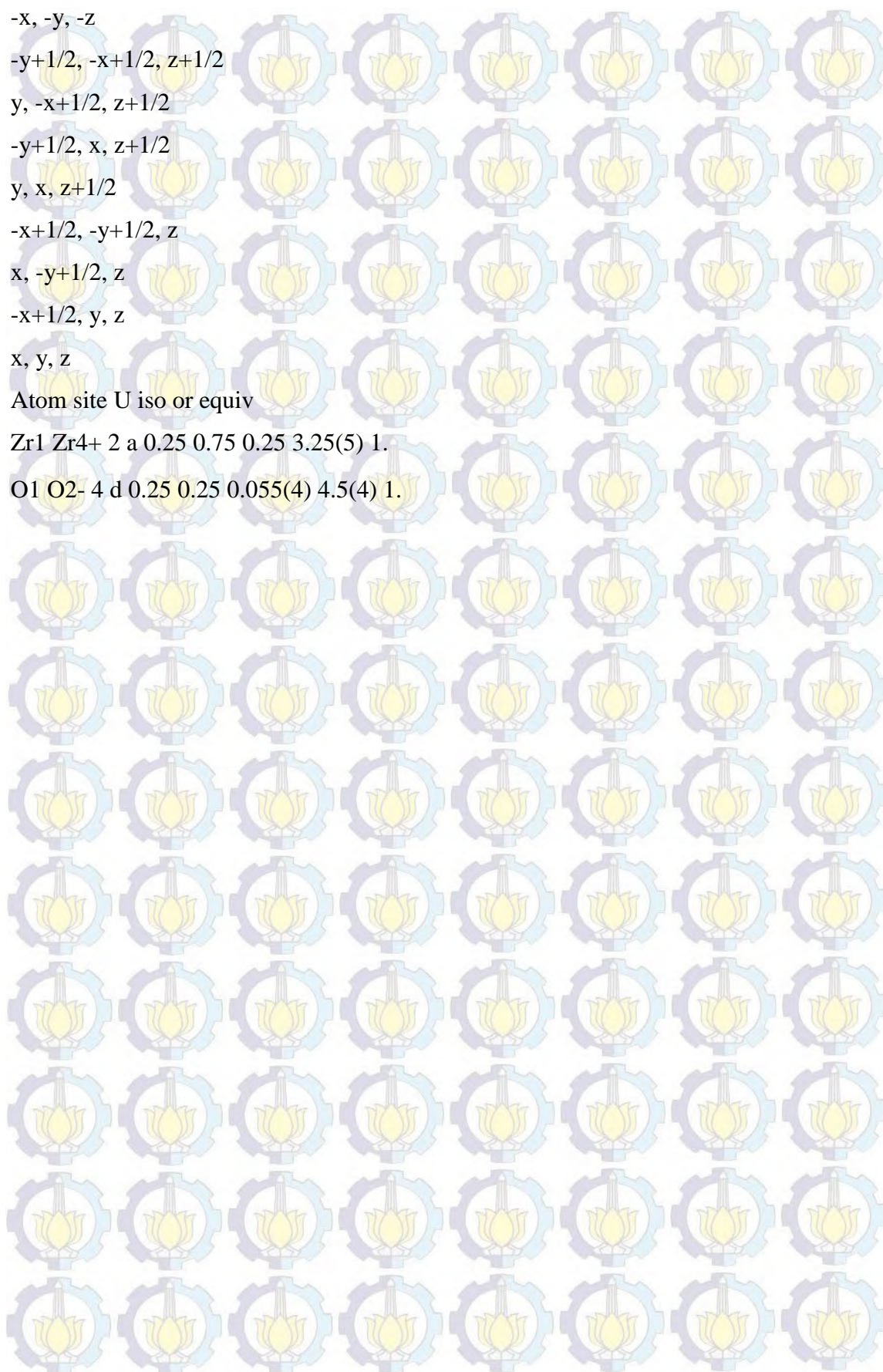
## Lampiran B

### Data ICSD

#### Data ICSD Zirkonia Fasa Tetragonal

Data	92092
Publ_author_name	P. Djurado, E. Lucazeau, G. Le Bihan.
Publ section title	High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia
Journal name full	Condensed Matter
Journal page first	8731-8737
Journal volume	62
Journal year	2000
Chemical formula sum	O2 Zr
Chemical name mineral	Tetragonal
Space group IT number	137
Symmetry space group name H-M	P 42/n m c
Cell angle alpha	90
Cell angle beta	90
Cell angle gamma	90
Cell length a	3.512
Cell length b	3.512
Cell length c	4.988
Cell volume	61.5206
COD chemical formula sum orig	ZrO <sub>2</sub>
Symmetry equiv pos as xyz	
	y+1/2, x+1/2, -z+1/2
	-y, x+1/2, -z+1/2
	y+1/2, -x, -z+1/2
	-y, -x, -z+1/2
	x+1/2, y+1/2, -z
	-x, y+1/2, -z
	x+1/2, -y, -z



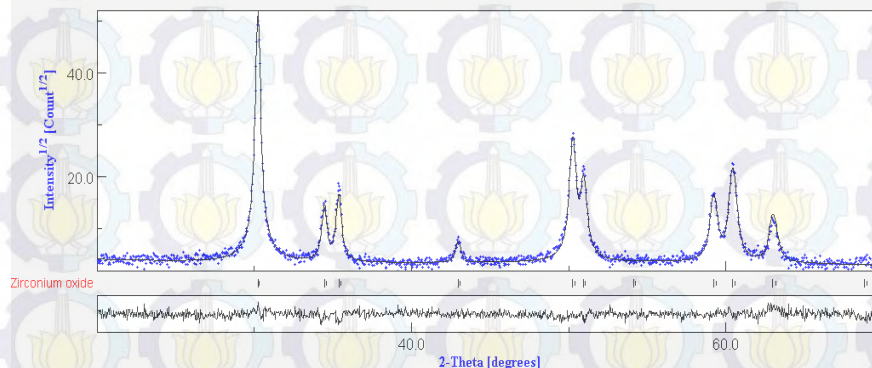




## Lampiran C

### Hasil Analisis Dengan Perangkat Lunak MAUD

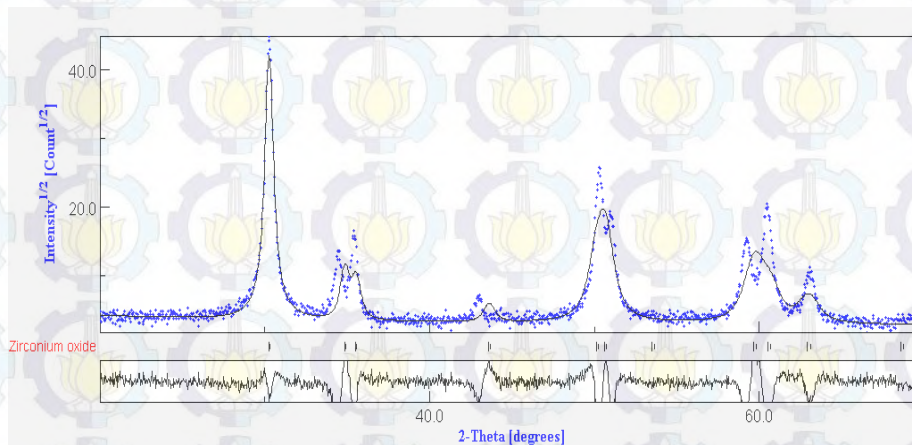
#### 1. Zirkonia pH 3



Refined parameters:

```
0 default.par:Sample_x:pH3:_riet_par_background_pol0 value:38.176746 error:5.533781
1 default.par:Sample_x:pH3:_riet_par_background_pol1 value:-1.8868815 error:0.42888334
2 default.par:Sample_x:pH3:_riet_par_background_pol2 value:0.041798163 error:0.010207109
3 default.par:Sample_x:pH3:_riet_par_background_pol3 value:-3.0214517E-4 error:7.5435506E-5
4 default.par:Sample_x:pH3:A - XRD ITS:_pd_proc_intensity_incident value:2410.831 error:31.632168
5 default.par:Sample_x:pH3:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value0 value:208.23167 error:
6 default.par:Sample_x:pH3:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value1 value:-4.8595448 error:
7 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_a value:3.582636 error:1.2620456E-4
8 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_c value:5.194084 error:2.3224764E-4
9 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_size_variance value:2.7
10 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_strain_decay value:0.3
11 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_cryst_size value:869.8115 error:213.86172
12 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_rs_microstrain value:0.0015509633 error:6.4312
13 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:5.092819 e
14 default.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:19.070127 e
```

#### 2. Zirkonia pH 4

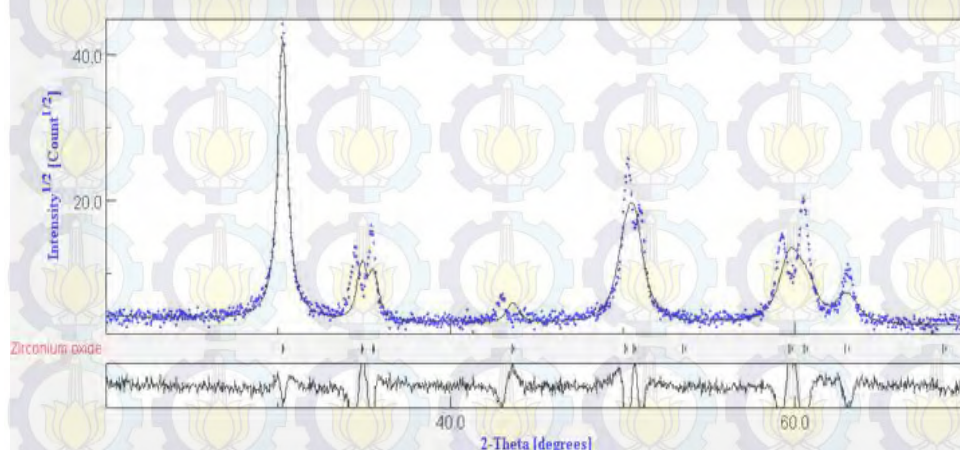




Refined parameters:

0 default.par:Sample\_x:ph4:\_riet\_par\_background\_pol0 value:42.193577 error:11.557131  
 1 default.par:Sample\_x:ph4:\_riet\_par\_background\_pol1 value:-1.8864213 error:0.8940158  
 2 default.par:Sample\_x:ph4:\_riet\_par\_background\_pol2 value:0.03697417 error:0.021304263  
 3 default.par:Sample\_x:ph4:\_riet\_par\_background\_pol3 value:-2.45426E-4 error:1.5808338E-4  
 4 default.par:Sample\_x:ph4:A - XRD ITS:\_pd\_proc\_intensity\_incident value:2456.4626 error:74.842  
 5 default.par:Sample\_x:ph4:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value0 value:149.67986 error:2380.1736  
 6 default.par:Sample\_x:ph4:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value1 value:2.5738568 error:78.99815  
 7 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_a value:3.6358392 error:4.0002388E-4  
 8 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_c value:5.050376 error:6.699511E-4  
 9 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_size\_variance value:0.020015107 error:  
 10 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_strain\_decay value:0.32957995 error:  
 11 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:825.55347 error:577.36005  
 12 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.0040160078 error:8.3447003E-4  
 13 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:6.418815 error:0.252498  
 14 default.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:17.035862 error:0.49825

### 3. Zirkonia pH 5

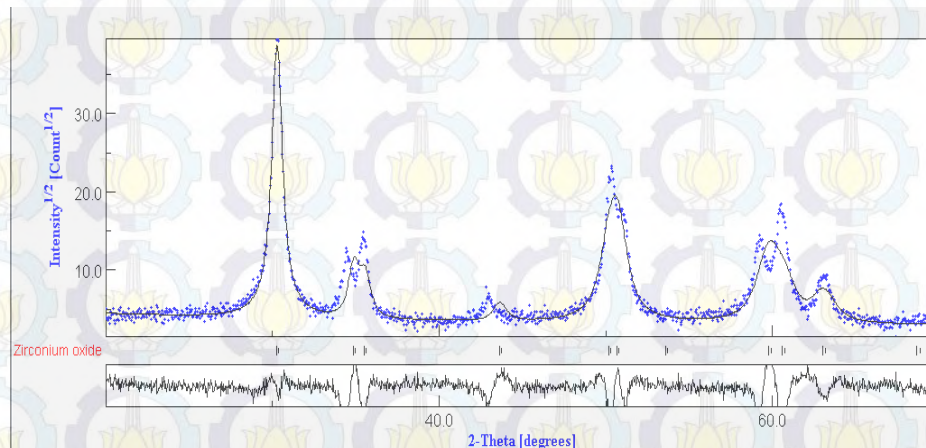


Refined parameters:

0 pH5.par:Sample\_x:pH5:\_riet\_par\_background\_pol0 value:24.274351 error:9.532609  
 1 pH5.par:Sample\_x:pH5:\_riet\_par\_background\_pol1 value:-0.40885237 error:0.73790455  
 2 pH5.par:Sample\_x:pH5:\_riet\_par\_background\_pol2 value:0.0017301176 error:0.017637732  
 3 pH5.par:Sample\_x:pH5:\_riet\_par\_background\_pol3 value:9.410917E-6 error:1.3073315E-4  
 4 pH5.par:Sample\_x:pH5:A - XRD ITS:\_pd\_proc\_intensity\_incident value:2469.9893 error:59.948532  
 5 pH5.par:Sample\_x:pH5:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value0 value:113.47189 error:5166.484  
 6 pH5.par:Sample\_x:pH5:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value1 value:13.558775 error:190.37952  
 7 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_a value:3.629008 error:3.8791928E-4  
 8 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_c value:5.0551047 error:6.3423644E-4  
 9 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_size\_variance value:0.2761707 error:4.17  
 10 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_strain\_decay value:0.35774928 error:0.0  
 11 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:786.2122 error:2582.6018  
 12 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.004333964 error:0.0050096377  
 13 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:5.8142204 error:0.20642252  
 14 pH5.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:17.225311 error:0.45820096



#### 4. Zirkonia pH 6



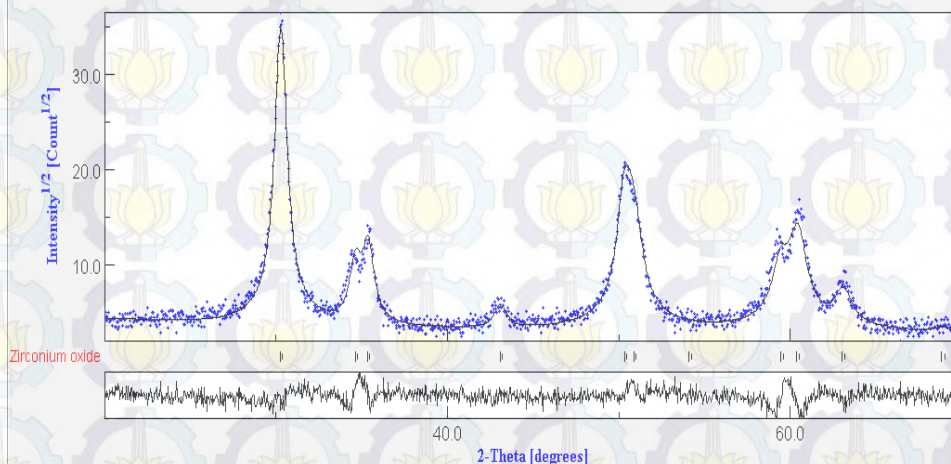
Refined parameters:

```

0 pH6.par:Sample_x:pH6:_riet_par_background_pol0 value:42.248295 error:10.280754
1 pH6.par:Sample_x:pH6:_riet_par_background_pol1 value:-1.7724273 error:0.80344164
2 pH6.par:Sample_x:pH6:_riet_par_background_pol2 value:0.033803303 error:0.01944584
3 pH6.par:Sample_x:pH6:_riet_par_background_pol3 value:-2.2342682E-4 error:1.4522618E-4
4 pH6.par:Sample_x:pH6:A - XRD ITS:_pd_proc_intensity_incident value:2425.7913 error:54.706566
5 pH6.par:Sample_x:pH6:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value0 value:148.3668 error:175.35896
6 pH6.par:Sample_x:pH6:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value1 value:-0.47183934 error:5.64424
7 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_a value:3.6318586 error:4.4845237E-4
8 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_c value:5.0477204 error:7.053025E-4
9 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_size_variance value:0.58781743 error:1
10 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_strain_decay value:0.3390769 error:0.
11 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_cryst_size value:499.67783 error:594.58875
12 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_rs_microstrain value:0.0048778816 error:0.0016646576
13 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:5.840824 error:0.2062284
14 pH6.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:17.0809 error:0.4418151

```

#### 5. Zirkonia pH 7

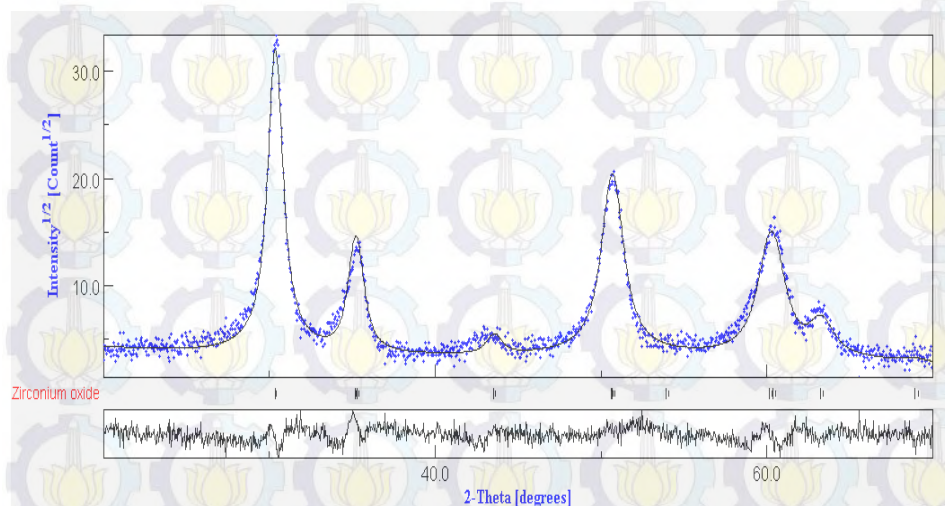




Refined parameters:

0 pH7.par:Sample\_x:pH7:\_riet\_par\_background\_pol0 value:51.5312 error:5.9416547  
 1 pH7.par:Sample\_x:pH7:\_riet\_par\_background\_pol1 value:-2.5369542 error:0.4716556  
 2 pH7.par:Sample\_x:pH7:\_riet\_par\_background\_pol2 value:0.048496466 error:0.011940473  
 3 pH7.par:Sample\_x:pH7:\_riet\_par\_background\_pol3 value:-3.094896E-4 error:9.22728E-5  
 4 pH7.par:Sample\_x:pH7:A - XRD ITS:\_pd\_proc\_intensity\_incident value:35.906532 error:0.43481705  
 5 pH7.par:Sample\_x:pH7:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value0 value:78.04105 error:5.6151986  
 6 pH7.par:Sample\_x:pH7:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value1 value:-0.9047777 error:0.11943305  
 7 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_a value:3.5774708 error:2.9739187E-4  
 8 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_c value:5.189162 error:5.1382225E-4  
 9 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_size\_variance value:0.21142478 error:0.03;  
 10 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_strain\_decay value:0.71582633 error:0.04  
 11 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:131.32742 error:3.2781024  
 12 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.0042279256 error:1.7561534E-4  
 13 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:4.600328 error:0.23924701  
 14 pH7.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:4.8619647 error:0.32535565

## 6. Zirkonia pH 8

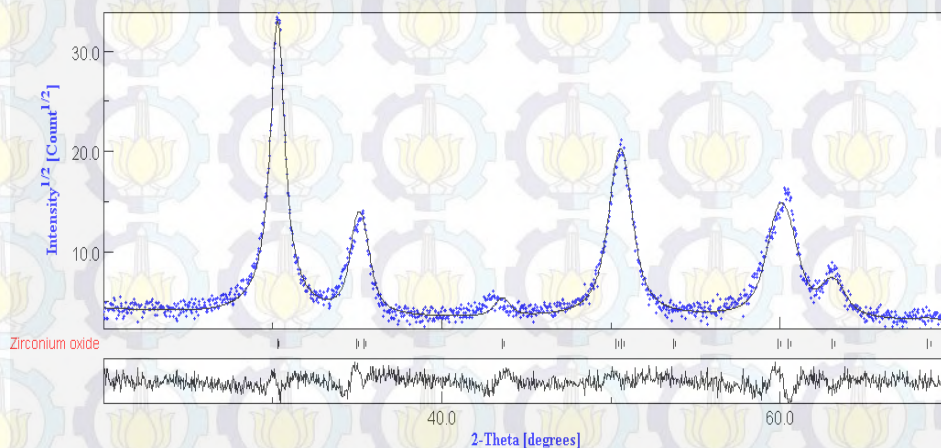


Refined parameters:

0 pH8.par:Sample\_x:pH8:\_riet\_par\_background\_pol0 value:34.623463 error:6.270027  
 1 pH8.par:Sample\_x:pH8:\_riet\_par\_background\_pol1 value:-1.2603832 error:0.49627358  
 2 pH8.par:Sample\_x:pH8:\_riet\_par\_background\_pol2 value:0.021237778 error:0.012343937  
 3 pH8.par:Sample\_x:pH8:\_riet\_par\_background\_pol3 value:-1.2821719E-4 error:9.3989926E-5  
 4 pH8.par:Sample\_x:pH8:A - XRD ITS:\_pd\_proc\_intensity\_incident value:2405.4744 error:29.233326  
 5 pH8.par:Sample\_x:pH8:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value0 value:83.48222 error:7.014937  
 6 pH8.par:Sample\_x:pH8:A - XRD ITS:Caglioti PV:\_riet\_par\_asymmetry\_value1 value:-0.89946324 error:0.1637874  
 7 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_a value:3.5784292 error:2.8539944E-4  
 8 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:\_cell\_length\_c value:5.188862 error:4.926607E-4  
 9 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_size\_variance value:0.220458 error:0.03622554  
 10 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:\_riet\_par\_distribution\_strain\_decay value:0.6396342 error:0.04708445  
 11 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:133.66524 error:3.5613127  
 12 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.0041962676 error:1.5265218E-4  
 13 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:4.9115896 error:0.1804222  
 14 pH8.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv value:17.984753 error:0.32981646



## 7. Zirkonia pH 9

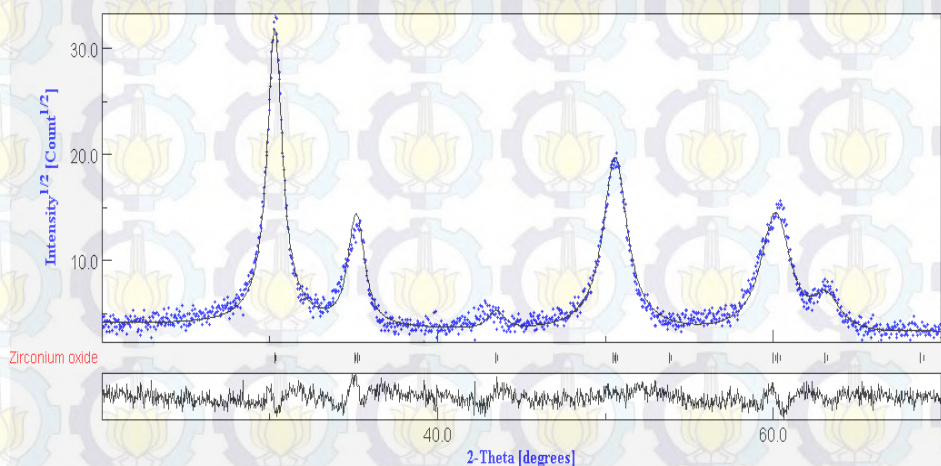


Refined parameters:

```

0 pH9.par:Sample_x:pH9:_riet_par_background_pol0 value:44.35372 error:7.101573
1 pH9.par:Sample_x:pH9:_riet_par_background_pol1 value:-2.2458696 error:0.5634686
2 pH9.par:Sample_x:pH9:_riet_par_background_pol2 value:0.052059337 error:0.013754016
3 pH9.par:Sample_x:pH9:_riet_par_background_pol3 value:-3.9738542E-4 error:1.0310702E-4
4 pH9.par:Sample_x:pH9:A - XRD ITS:_pd_proc_intensity_incident value:2410.777 error:34.039757
5 pH9.par:Sample_x:pH9:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value0 value:100.00032 error:35.68554
6 pH9.par:Sample_x:pH9:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value1 value:-0.5 error:1.1048524
7 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:_cell_length_a value:3.6010368 error:4.0221997E-4
8 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:_cell_length_c value:5.0866666 error:6.765982E-4
9 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_size_variance value:0.25428507 error:0.000000000
10 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_strain_decay value:0.32973045 error:0.000000000
11 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Isotropic:_riet_par_cryst_size value:138.4656 error:10.394192
12 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Isotropic:_riet_par_rs_microstrain value:0.0070557036 error:1.4908133E-4
13 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Atomic Structure:Zr1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:5.231368 error:0.135000000
14 pH9.par:Sample_x:Zirkonium oxide:Atomic Structure:O1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:18.170227 error:0.324400000
  
```

## 8. Zirkonia pH 10





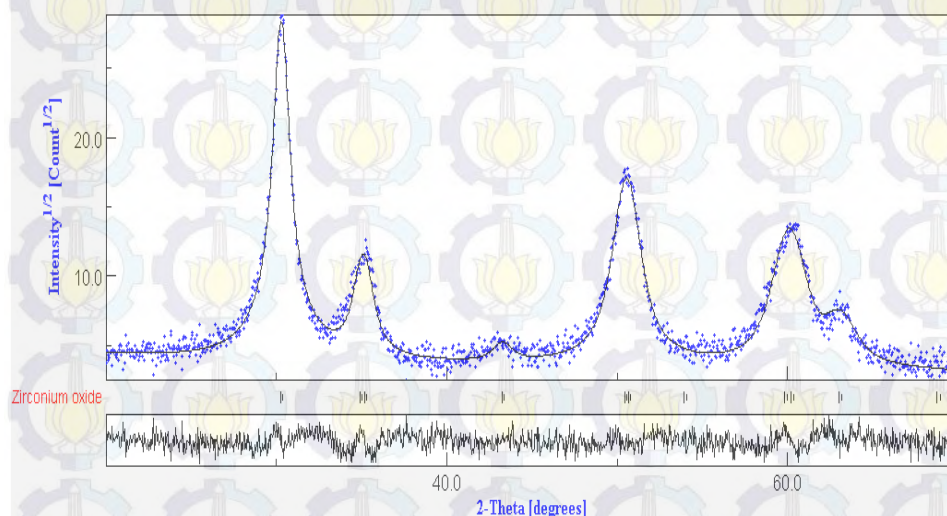
Refined parameters:

```

0 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:_riet_par_background_pol0 value:25.09902 error:1.8006823
1 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:_riet_par_background_pol1 value:-0.52272284 error:0.088713385
2 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:_riet_par_background_pol2 value:0.0038337996 error:9.290948E-4
3 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:A - XRD ITS:_pd_proc_intensity_incident value:34.942787 error:0.4565507
4 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value0 value:103.50637 error:28.070
5 Ph11ok1.par:Sample_x:ph10okk:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value1 value:-0.5001731 error:0.827
6 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_a value:3.6134338 error:4.2071534E-4
7 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_c value:5.083784 error:7.0997E-4
8 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_size_variance value:0.2476774
9 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_strain_decay value:0.4166823
10 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_cryst_size value:144.82985 error:10.815561
11 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_rs_microstrain value:0.007402979 error:1.7433055E-4
12 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:4.701679 error:0.11598822
13 Ph11ok1.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:5.085778 error:0.26223066

```

## 9. Zirkonia pH 11



Refined parameters:

```

0 pH11.par:Sample_x:pH11:_riet_par_background_pol0 value:55.892498 error:6.75082
1 pH11.par:Sample_x:pH11:_riet_par_background_pol1 value:-3.0014665 error:0.5388017
2 pH11.par:Sample_x:pH11:_riet_par_background_pol2 value:0.06661949 error:0.012964014
3 pH11.par:Sample_x:pH11:_riet_par_background_pol3 value:-4.802012E-4 error:9.6024596E-5
4 pH11.par:Sample_x:pH11:A - XRD ITS:_pd_proc_intensity_incident value:2382.9016 error:40.820442
5 pH11.par:Sample_x:pH11:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value0 value:100.07797 error:44.93
6 pH11.par:Sample_x:pH11:A - XRD ITS:Caglioti PV:_riet_par_asymmetry_value1 value:-0.46036702 error:1.40
7 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_a value:3.6243045 error:5.4581836E-4
8 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:_cell_length_c value:5.061077 error:8.735875E-4
9 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_size_variance value:2.5572045 error:0.13738036
10 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Distributions:unknown:_riet_par_distribution_strain_decay value:0.13738036 error:0.13738036
11 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_cryst_size value:161.02881 error:20.450235
12 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Isotropic:_riet_par_rs_microstrain value:0.008217452 error:2.1055335E-4
13 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:Zr1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:5.283635 error:0.11957
14 pH11.par:Sample_x:Zirconium oxide:Atomic Structure:O1:_atom_site_B_iso_or_equiv value:18.689184 error:0.30834

```



## Lampiran D

### Hasil Pengujian XRF

#### 1. Pasir Zirkon Kereng Pangli

31-Oct-2013 13:59:04

##### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
Pasir kerengpangi

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	31-Oct-2013 13:45:33
Measurement period - end	31-Oct-2013 13:50:30
Position	1

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.50 +/- 0.01	0.27 +/- 0.007	0.02 +/- 0.002	19.4 +/- 0.2	0.44 +/- 0.16	0.425 +/- 0.0199
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Zr
Conc	0.497 +/- 0.002	6.34 +/- 0.008	0.01 +/- 0.003	0.046 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	70.4 +/- 0.1
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Yb	Hf	Ta	Re	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.01	1.23 +/- 0.04	0.11 +/- 0.008	0.05 +/- 0.03	0.09 +/- 0.02	0.13 +/- 0.03
Unit	%	%	%	%	%	%

#### 2. Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnet

14-Oct-2014 09:24:28

##### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
100 mesh zircone

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	14-Oct-2014 08:54:25
Measurement period - end	14-Oct-2014 09:19:13
Position	3

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V
Conc	2.99 +/- 0.009	0.23 +/- 0.005	0.001 +/- 0.00095	3.59 +/- 0.06	0.080 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
Conc	0.057 +/- 0.003	0.012 +/- 0.001	0.275 +/- 0.003	0.215 +/- 0.001	0.028 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	As	Y	Zr	Hf	Re
Conc	0.01 +/- 0.002	0.23 +/- 0.004	90.9 +/- 0.07	1.27 +/- 0.01	0.005 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Pb	Bi
Conc	0.01 +/- 0.002	0.04 +/- 0.005
Unit	%	%



### 3. Pasir Zirkon Setelah Perendaman Dengan HCl Selama 3 Jam

27-Feb-2015 08:57:46

#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrSiO <sub>4</sub> (2)	T=60-70 C 3 jam

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:23:27
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:46:37
Position	2

Compound	Si	K	Ca	Ti	V
Conc	1.0 +/- 0.006	0.031 +/- 0.004	0.430 +/- 0.003	1.29 +/- 0.004	0.020 +/- 0.0008
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Fe	Ni	Y	As
Conc	0.018 +/- 0.0003	0.099 +/- 0.002	0.256 +/- 0.002	0.23 +/- 0.007	0.0005 +/- 0.0006
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Zr	Hf	Ta	Pb	Bi
Conc	95.2 +/- 0.01	1.41 +/- 0.004	0.037 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	0.01 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%

27-Feb-2015 08:53:38

#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrSiO <sub>4</sub> (2)	T=60-70 C 3 jam

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:23:27
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:46:37
Position	2

Compound	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Conc	1.8 +/- 0.05	0.028 +/- 0.003	0.455 +/- 0.003	1.61 +/- 0.004	0.047 +/- 0.018	0.018 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>
Conc	0.11 +/- 0.002	0.243 +/- 0.0008	0.22 +/- 0.005	0.008 +/- 0.0008	94.2 +/- 0.04	1.20 +/- 0.04
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Conc	0.057 +/- 0.023	0.01 +/- 0.005	0.010 +/- 0.002
Unit	%	%	%



#### 4. Pasir Zirkon Olahan Pabrik

27-Feb-2015 08:58:10

##### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
Zircon sand cleaning by factory	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:25:34
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:48:44
Position	3

Compound	Si	K	Ca	Ti	V
Conc	0.84 +/- 0.01	0.035 +/- 0.001	0.487 +/- 0.007	0.538 +/- 0.004	0.014 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Fe	Ni	As	Y
Conc	0.080 +/- 0.001	0.092 +/- 0.002	0.284 +/- 0.003	0.01 +/- 0.0008	0.22 +/- 0.01
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Zr	Hf	Ta	Pb	Bi
Conc	95.8 +/- 0.002	1.42 +/- 0.006	0.13 +/- 0.002	0.01 +/- 0.003	0.063 +/- 0.00100
Unit	%	%	%	%	%

27-Feb-2015 08:54:33

##### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
Zircon sand cleaning by factory	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:25:34
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:48:44
Position	3

Compound	SiO2	K2O	CaO	TiO2	V2O5
Conc	1.5 +/- 0.02	0.032 +/- 0.001	0.517 +/- 0.007	0.673 +/- 0.005	0.031 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr2O3	Fe2O3	NiO	As2O3	Y2O3
Conc	0.087 +/- 0.002	0.098 +/- 0.002	0.270 +/- 0.003	0.021 +/- 0.00099	0.21 +/- 0.009
Unit	%	%	%	%	%

Compound	ZrO2	HfO2	Ta2O5	PbO	Bi2O3
Conc	95.2 +/- 0.007	1.19 +/- 0.005	0.15 +/- 0.002	0.005 +/- 0.002	0.045 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%



## 5. Zirkonia pH 3

08-May-2015 12:58:44

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH	3

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:31:00
Measurement period - end	08-May-2015 12:25:03
Position	1

Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.11 +/- 0.003	0.008 +/- 0.0002	1.05 +/- 0.02	0.042 +/- 0.013	0.012 +/- 0.001	0.080 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Zr	Hf	Pb	Bi
Conc	0.060 +/- 0.002	0.009 +/- 0.0003	97.1 +/- 0.05	1.51 +/- 0.05	0.02 +/- 0.003	0.02 +/- 0.004
Unit	%	%	%	%	%	%

08-May-2015 13:35:08

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH	3

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:31:00
Measurement period - end	08-May-2015 12:25:03
Position	1

Compound	CaO	Sc2O3	TiO2	V2O5	Cr2O3
Conc	0.12 +/- 0.002	0.008 +/- 0.0002	1.35 +/- 0.006	0.039 +/- 0.003	0.015 +/- 0.0004
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Fe2O3	NiO	ZrO2	HfO2	PbO
Conc	0.087 +/- 0.00096	0.058 +/- 0.002	96.9 +/- 0.02	1.39 +/- 0.006	0.02 +/- 0.004
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Bi2O3
Conc	0.02 +/- 0.004
Unit	%



## 6. Zirkonia pH 7

08-May-2015 13:00:04

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH 7	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:33:03
Measurement period - end	08-May-2015 12:27:00
Position	2

Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.13 +/- 0.0009	0.008 +/- 0.001	1.09 +/- 0.008	0.041 +/- 0.011	0.015 +/- 0.001	0.084 +/- 0.0007
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Y	Zr	Yb	Hf
Conc	0.065 +/- 0.003	0.007 +/- 0.0006	0.19 +/- 0.01	96.8 +/- 0.04	0.03 +/- 0.006	1.49 +/- 0.04
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Pb	Bi
Conc	0.02 +/- 0.006	0.02 +/- 0.002
Unit	%	%

08-May-2015 13:35:44

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH 7	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:33:03
Measurement period - end	08-May-2015 12:27:00
Position	2

Compound	CaO	Sc2O3	TiO2	V2O5	Cr2O3
Conc	0.14 +/- 0.001	0.008 +/- 0.00008	1.39 +/- 0.008	0.038 +/- 0.0007	0.018 +/- 0.0006
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Fe2O3	NiO	Y2O3	ZrO2	Yb2O3
Conc	0.092 +/- 0.0003	0.062 +/- 0.003	0.18 +/- 0.01	96.6 +/- 0.02	0.02 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	HfO2	PbO	Bi2O3
Conc	1.37 +/- 0.002	0.01 +/- 0.005	0.02 +/- 0.003
Unit	%	%	%



## 7. Zirkonia pH 11

08-May-2015 13:01:10

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH	11

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:35:02
Measurement period - end	08-May-2015 12:29:03
Position	3

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.42 +/- 0.01	0.21 +/- 0.005	0.006 +/- 0.004	1.07 +/- 0.006	0.041 +/- 0.012	0.015 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	Y	As	Zr	Yb
Conc	0.088 +/- 0.001	0.067 +/- 0.004	0.22 +/- 0.008	0.009 +/- 0.001	96.3 +/- 0.04	0.03 +/- 0.006
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.47 +/- 0.04	0.03 +/- 0.006	0.02 +/- 0.005
Unit	%	%	%

08-May-2015 13:36:04

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
PH	11

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:35:02
Measurement period - end	08-May-2015 12:29:03
Position	3

Compound	SiO2	CaO	Sc2O3	TiO2	V2O5	Cr2O3
Conc	0.81 +/- 0.005	0.22 +/- 0.006	0.005 +/- 0.004	1.36 +/- 0.01	0.037 +/- 0.001	0.018 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe2O3	NiO	Y2O3	ZrO2	Yb2O3	HfO2
Conc	0.095 +/- 0.001	0.064 +/- 0.004	0.21 +/- 0.006	95.8 +/- 0.03	0.03 +/- 0.003	1.35 +/- 0.006
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	PbO	Bi2O3
Conc	0.03 +/- 0.002	0.01 +/- 0.004
Unit	%	%



## Lampiran E

### Hasil Pengujian PSA

#### 1. Zirkonia pH 3

##### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



##### Sample Details

Sample Name: pH3  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 61      Dispersant RI: 1.330  
Material RI: 2.13      Viscosity (cP): 0.8872  
Material Absorbance: 0.010      Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 11:...

##### System

Temperature (°C): 25.0      Duration Used (s): 60  
Count Rate (kcps): 363.8      Measurement Position (mm): 4.65  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 8

##### Results

	Size (d.n...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 143.0	Peak 1: 170.6	100.0	71.77
Pdl: 0.181	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.933	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality: Good





## 2. Zirkonia pH 4

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH4

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 62

Dispersant RI: 1.330

Material RI: 2.13

Viscosity (cP): 0.8872

Material Absorption: 0.012

Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 11:...

#### System

Temperature (°C): 25.0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 407.5

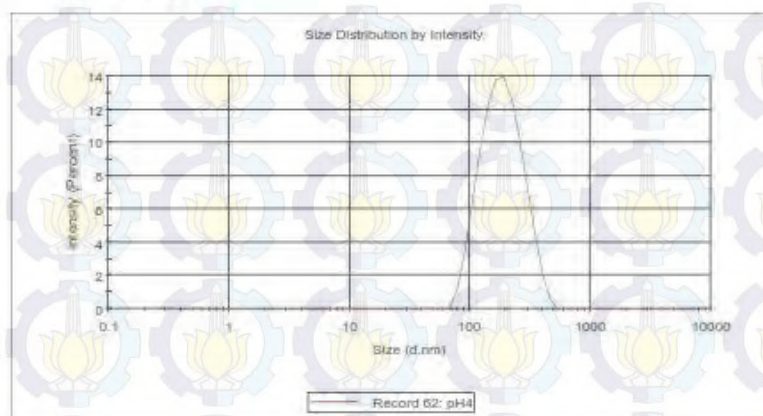
Measurement Position (mm): 4.65

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 8

#### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 173.0	<b>Peak 1:</b> 195.1	100.0	75.75
<b>Pdl:</b> 0.166	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.935	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality:</b> Good			





### 3. Zirkonia pH 5

#### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



##### Sample Details

Sample Name: pH5

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 63

Dispersant RI: 1.330

Material RI: 2.13

Viscosity (cP): 0.8872

Material Absorption: 0.017

Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 12:...

##### System

Temperature (°C): 25.0

Duration Used (s): 70

Count Rate (kcps): 186.4

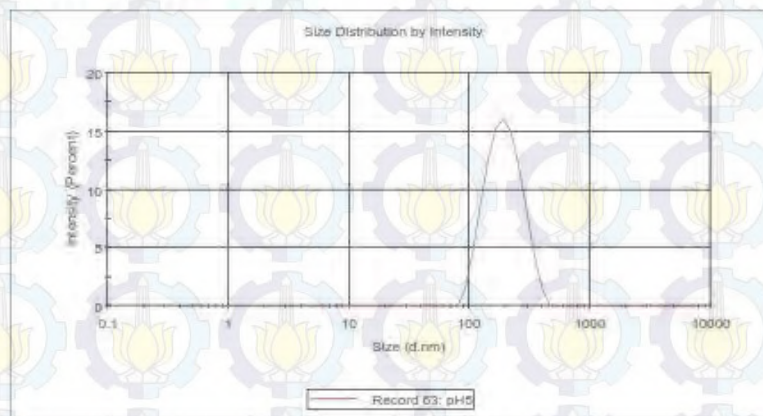
Measurement Position (mm): 4.65

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 7

##### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 177.1	Peak 1: 200.4	100.0	67.34
Pdl: 0.117	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.957	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality	Good		



Malvern Instruments Ltd.  
www.malvern.com

Zetasizer Ver 7.01  
Serial Number: MAL1001025

File name: Herman - Mei 2015.dts  
Record Number: 63  
01-Jun-2015 10:05:00 PM



#### 4. Zirkonia pH 6

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH6  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 64      Dispersant RI: 1.330  
Material RI: 2.13      Viscosity (cP): 0.8872  
Material Absorption: 0.013      Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 12:...

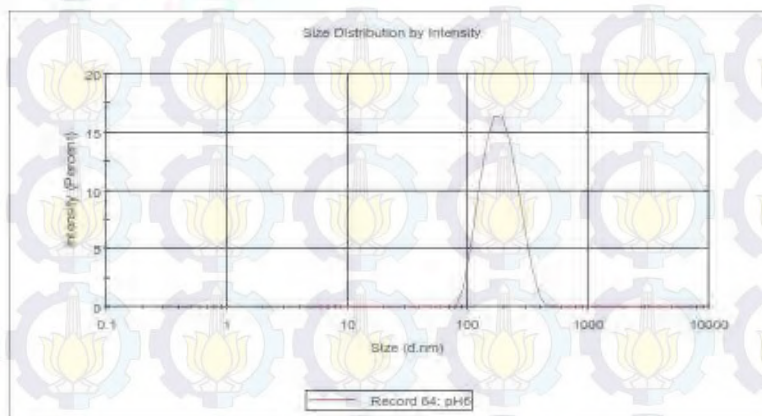
#### System

Temperature (°C): 25.0      Duration Used (s): 60  
Count Rate (kcps): 399.0      Measurement Position (mm): 4.65  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 8

#### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 177.0	Peak 1: 191.0	100.0	62.24
PdI: 0.178	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.937	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality: Good





## 5. Zirkonia pH 7

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH7

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 65

Dispersant RI: 1.330

Material RI: 2.13

Viscosity (cP): 0.8872

Material Absorption: 0.008

Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 1:1...

#### System

Temperature (°C): 25.0

Duration Used (s): 70

Count Rate (kcps): 212.1

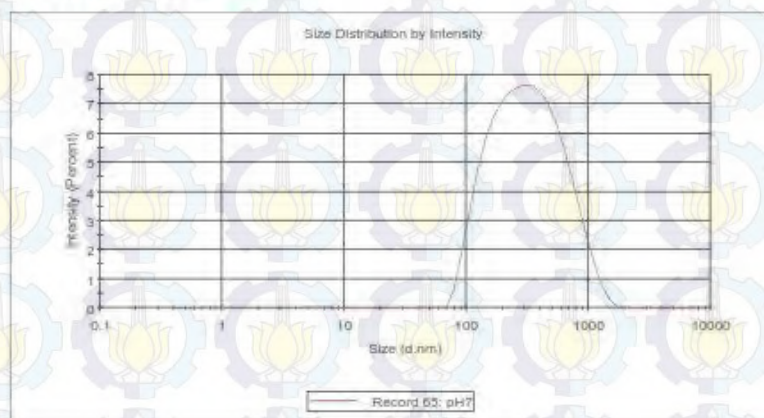
Measurement Position (mm): 0.85

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 7

#### Results

	Size (d.n...	% Intensity	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 259.8	Peak 1: 376.5	100.0	254.7
Pdl: 0.266	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.881	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality	Good		





## 6. Zirkonia pH 8

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH9

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 67

Dispersant RI: 1.330

Material RI: 2.13

Viscosity (cP): 0.8872

Material Absorption: 0.007

Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 3:0...

#### System

Temperature (°C): 25.0

Duration Used (s): 70

Count Rate (kcps): 229.0

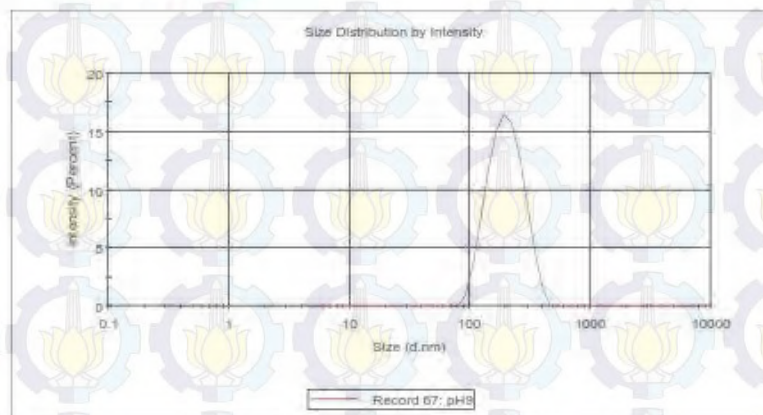
Measurement Position (mm): 4.65

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 8

#### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 196.7	Peak 1: 205.5	100.0	66.79
Pdl: 0.255	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.948	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality: Good			





## 7. Zirkonia pH 9

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH9  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts  
Record Number: 67  
Material RI: 2.13  
Material Absorption: 0.007  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1.330  
Viscosity (cP): 0.8872  
Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 3:0...

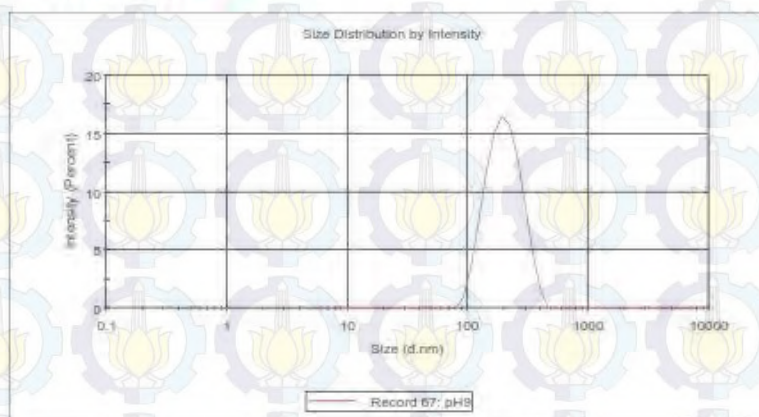
#### System

Temperature (°C): 25.0  
Count Rate (kcps): 229.0  
Cell Description: Disposable sizing cuvette  
Duration Used (s): 70  
Measurement Position (mm): 4.65  
Attenuator: 8

#### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 196.7	Peak 1: 205.5	100.0	66.79
Pdl: 0.255	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.948	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**





## 8. Zirkonia pH 10

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH10

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

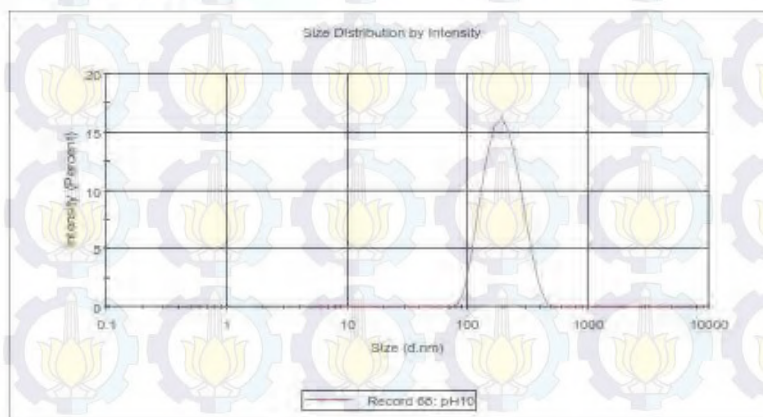
File Name: Herman - Mei 2015.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 68      Dispersant RI: 1.330  
Material RI: 2.13      Viscosity (cP): 0.8872  
Material Absorbance: 0.018      Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 3:3...

#### System

Temperature (°C): 25.0      Duration Used (s): 70  
Count Rate (kcps): 241.0      Measurement Position (mm): 4.65  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 7

#### Results

	Size (d.nm)	% Intensity	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm):	178.2		
PdI: 0.119			
Intercept: 0.950			
Result quality	Good		
Peak 1:	200.5	100.0	67.20
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000





## 9. Zirkonia pH 11

### Size Distribution Report by Intensity

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: pH11  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: Herman - Mei 2015.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 69      Dispersant RI: 1.330  
Material RI: 2.13      Viscosity (cP): 0.8872  
Material Absorbtion: 0.028      Measurement Date and Time: Monday, June 01, 2015 10:...

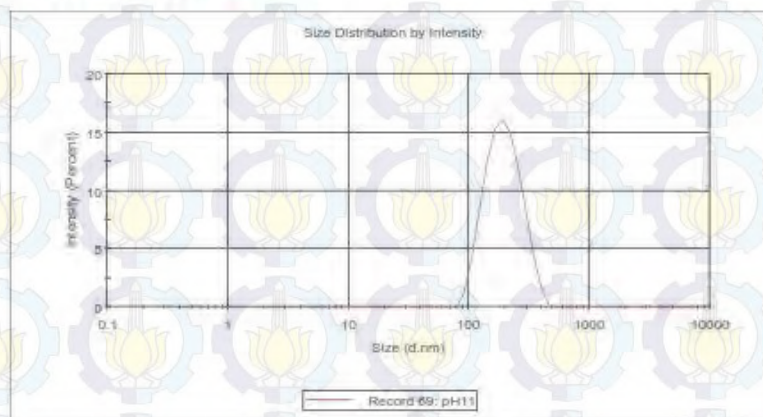
#### System

Temperature (°C): 25.0      Duration Used (s): 70  
Count Rate (kcps): 244.6      Measurement Position (mm): 4.65  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 7

#### Results

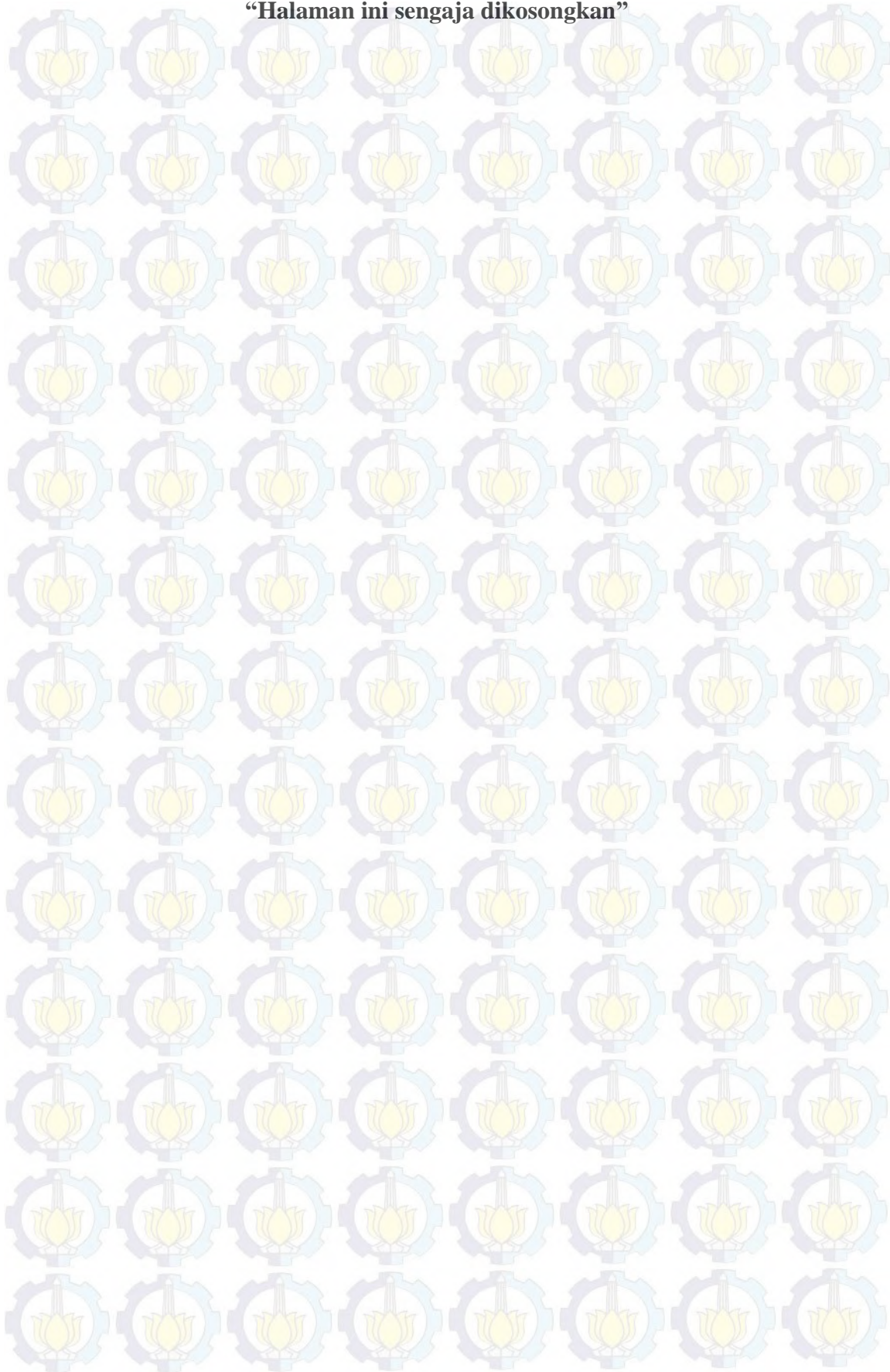
	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 179.0	Peak 1: 201.2	100.0	67.92
Pdl: 0.112	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.949	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality: Good





**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**





## Lampiran F

### Penurunan Persamaan Matematis

#### 1. Penentuan Jari-Jari Kritis Inti

Energi bebas volume bulk (McDonald, 1962):

$$\Delta G_v = \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}$$

Energi bebas aktivasi penghalang:

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}$$

Kadaan kritis akan dicapai saat nilai:

$$\frac{d\Delta G_n}{dr} = 0$$

$$\frac{d\left(4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}\right)}{dr} = 0$$

$$8\pi r_c \gamma - 4\pi r_c^2 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s} = 0$$

$$8\pi r_c \gamma = 4\pi r_c^2 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}$$

$$r_c = \frac{8\pi \gamma V_m}{4\pi kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s}}$$

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s}}$$

#### 2. Penentuan Energi Bebas Penghalang Minimum

Dengan mensubstitusikan persamaan jari-jari kritis ke dalam energi bebas penghalang diperoleh:

$$\Delta G_c = 4\pi r_c^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r_c^3 \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}$$

$$\Delta G_c = \left(4\pi \gamma - \frac{4}{3} \pi r_c \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s}\right) r_c^2$$



$$\Delta G_c = \left( 4\pi\gamma - \frac{4}{3}\pi \frac{2\gamma V_m}{kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s}} \frac{kT}{V_m} \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \right) r_c^2$$

$$\Delta G_c = \left( 4\pi\gamma - \frac{8}{3}\pi\gamma \right) r_c^2$$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3}\pi\gamma r_c^2$$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3}\pi\gamma \left( \frac{2\gamma V_m}{kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s}} \right)^2$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3 \left( kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \right)^2}$$

### 3. Penentuan Laju Pengintian Patikel dalam Larutan

Dari definisi laju pengintian partikel dan dengan mensubstitusikan persamaan energi bebas penghalang minimum diperoleh:

$$I \approx \frac{2NV_m(kT\gamma)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}$$

$$I \approx \frac{2NV_m(kT\gamma)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} e^{-\frac{\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3 \left( kT \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \right)^2}}{kT}}$$

$$I \approx \frac{2NV_m(kT\gamma)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} e^{-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3K^3 T^3 \left( \ln \frac{C_{ss}}{C_s} \right)^2}}$$

### 4. Penentuan Fluks Difusi

Berdasarkan hukum pertama Fik didefinisikan bahwa fluks difusi partikel dianggap tetap untuk setiap ukuran maka:

$$J = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$

$$Jdr = 4\pi r^2 D dC$$

$$\int_0^r Jdr = \int_{C_{ss}}^{C_{lim}} 4\pi r^2 D dC$$

$$Jr = 4\pi r^2 D (C_{lim} - C_{ss})$$



$$J = 4\pi rD(C_{lim} - C_{ss})$$

### 5. Penentuan Laju Pertumbuhan Inti

Dari definisi laju pertumbuhan inti dan dengan mensubstitusikan persamaan fluks difusi diperoleh:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{JV_m}{4\pi r^2}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{4\pi rD(C_{lim} - C_{ss})V_m}{4\pi r^2}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(C_{lim} - C_{ss})}{r}$$

$$r \frac{dr}{dt} = DV_m(C_{lim} - C_{ss})$$

$$\frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{dt} = DV_m(C_{lim} - C_{ss})$$

$$\frac{d(r^2)}{dt} = 2DV_m(C_{lim} - C_{ss})$$

### 6. Penentuan Estimasi Ukuran Kristal

Dari persamaan laju pertumbuhan inti dapat diturunkan persamaan estimasi pertumbuhan kristal adalah:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(C_{lim} - C_{ss})}{r}$$

$$dr = \frac{DV_m(C_{lim} - C_{ss})}{r} dt$$

$$\int_0^r r dr = \int_0^t DV_m(C_{lim} - C_{ss}) dt$$

$$\frac{1}{2} r^2 = DV_m(C_{lim} - C_{ss}) t$$

$$r^2 = 2DV_m(C_{lim} - C_{ss}) t$$

Nilai difusifitas oksigen dalam zirkonia diambil dari penelitian Madeysky et al adalah:

$$D = 9,73 \times 10^{-3} e^{-56 \text{ kcal mol}^{-1}/RT}$$



Maka diperoleh persamaan estimasi ukuran kristal secara teoritis adalah:

$$r^2 = 2DV_m(C_{lim} - C_{ss})t$$

$$r^2 = 2 \times 9,73 \times 10^{-3} e^{-56 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} V_m(C_{lim} - C_{ss})t$$

$$r^2 = 1,95 \times 10^{-2} e^{-56 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} V_m(C_{lim} - C_{ss})t$$

Keterangan:

$\Delta G_v$  = Energi bebas volume bulk (Joule/ $m^3$ )

$\Delta G_n$  = Energi bebas aktivasi penghalang (Joule)

$\gamma$  = Energi bebas permukaan (Joule/ $m^2$ )

$\Delta G_c$  = Energi bebas aktivasi penghalang minimum (Joule)

$\Delta G_a$  = Energi aktivasi transport ion (Joule)

$C_{ss}$  = Konsentrasi supersaturasi larutan (M)

$C_s$  = Konsentrasi saturasi larutan (M)

$C_{lim}$  = Konsentrasi batas supersaturasi kritis (M)

$V_m$  = Volume molar endapan ( $m^3/\text{mol}$ )

$D$  = Difusifitas ion/partikel ( $cm^2/s$ )

$N$  = Jumlah ion/partikel

$r$  = Jari-jari inti/partikel (nm)

$r_c$  = Jari-jari inti kritis (nm)

$T$  = Temperatur mutlak (K)

$t$  = waktu pengintian/pertumbuhan inti (sekon)

$R$  = Kontanta umum gas ideal ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$k$  = Konstanta Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ Joule/K}$ )

$h$  = Konstanta Planck ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )

$\pi$  = Konstanta (3,14)



## Lampiran G

### Perhitungan Data

#### A. Perhitungan Konsentrasi $Zr(OH)_4$

Perhitungan konsentrasi  $Zr(OH)_4$  didasarkan dari 2 persamaan reaksi kimia berikut:



Dari persamaan reaksi 1 didapatkan mol  $NH_4OH$  adalah:

$$n_{NH_4OH} = Volume \text{ } NH_4OH \times [NH_4OH] \dots\dots\dots(3)$$

Dari persamaan reaksi 2 didapatkan mol dan konsentrasi  $Zr(OH)_4$  masing-masing adalah:

$$n_{Zr(OH)_4} = \frac{1}{4} \times n_{NH_4OH} \dots\dots\dots(4)$$

$$[Zr(OH)_4] = \frac{n_{Zr(OH)_4}}{V_{larutan}} \dots\dots\dots(5)$$

Konsentrasi  $NH_4OH$  yang digunakan dalam penelitian ini adalah 13,4 M.

#### 1. Larutan pH 3

$$n_{NH_4OH} = 34 \times 13,4 = 455,6 \text{ mmol}$$

$$n_{Zr(OH)_4} = \frac{1}{4} \times 455,6 \text{ mmol} = 113,9 \text{ mmol}$$

$$[Zr(OH)_4] = \frac{113,9 \text{ mmol}}{334 \text{ mL}} = 0,34 \text{ M}$$

#### 2. Larutan pH 4

$$n_{NH_4OH} = 45 \times 13,4 = 603,0 \text{ mmol}$$

$$n_{Zr(OH)_4} = \frac{1}{4} \times 603,0 \text{ mmol} = 150,8 \text{ mmol}$$

$$[Zr(OH)_4] = \frac{150,8 \text{ mmol}}{345 \text{ mL}} = 0,44 \text{ M}$$



### 3. Larutan pH 5

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 55 \times 13,4 = 737 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr(OH)}_4} = \frac{1}{4} \times 737 \text{ mmol} = 184,3 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr(OH)}_4] = \frac{184,3 \text{ mmol}}{355 \text{ mL}} = 0,52 \text{ M}$$

### 4. Larutan pH 6

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 63 \times 13,4 = 844,2 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr(OH)}_4} = \frac{1}{4} \times 844,2 \text{ mmol} = 211,05 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr(OH)}_4] = \frac{211,05 \text{ mmol}}{363 \text{ mL}} = 0,58 \text{ M}$$

### 5. Larutan pH 7

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 78 \times 13,4 = 1045,2 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr(OH)}_4} = \frac{1}{4} \times 1045,2 \text{ mmol} = 261,3 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr(OH)}_4] = \frac{261,3 \text{ mmol}}{378 \text{ mL}} = 0,69 \text{ M}$$

### 6. Larutan pH 8

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 100 \times 13,4 = 1340 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr(OH)}_4} = \frac{1}{4} \times 1340 \text{ mmol} = 335 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr(OH)}_4] = \frac{335 \text{ mmol}}{400 \text{ mL}} = 0,84 \text{ M}$$

### 7. Larutan pH 9

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 150 \times 13,4 = 2010 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr(OH)}_4} = \frac{1}{4} \times 2010 \text{ mmol} = 502,5 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr(OH)}_4] = \frac{502,5 \text{ mmol}}{450 \text{ mL}} = 1,12 \text{ M}$$



### 8. Larutan pH 10

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 400 \times 13,4 = 5360 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr}(\text{OH})_4} = \frac{1}{4} \times 5360 \text{ mmol} = 1340 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr}(\text{OH})_4] = \frac{1340 \text{ mmol}}{700 \text{ mL}} = 1,91 \text{ M}$$

### 9. Larutan pH 11

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 700 \times 13,4 = 9380 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Zr}(\text{OH})_4} = \frac{1}{4} \times 9380 \text{ mmol} = 2345 \text{ mmol}$$

$$[\text{Zr}(\text{OH})_4] = \frac{2345 \text{ mmol}}{1000 \text{ mL}} = 2,35 \text{ M}$$

### B. Perhitungan Estimasi Ukuran Kristal secara Teoritis.

Perhitungan estimasi ukuran kristal secara teoritis didasarkan pada persamaan:

$$r^2 = 1,95 \times 10^{-2} e^{-56 \text{ kcal mol}^{-1}/RT} V_m (C_{lim} - C_{ss}) t$$

Dengan menggunakan asumsi:

$$1. C_{lim} = \frac{1}{4} \times [\text{Zr}(\text{OH})_4] \text{ pH } 11 + [\text{Zr}(\text{OH})_4] \text{ pH } 11 = 2,9375 \text{ M}$$

$$C_{ss} = [\text{Zr}(\text{OH})_4]$$

2. T adalah temperatur kalsinasi dan t adalah waktu tahan kalsinasi.

$$T = 800^\circ\text{C} = 1073 \text{ K dan } t = 3 \text{ Jam} = 10900 \text{ s}$$

3.  $V_m$  adalah volume molar  $\text{Zr}(\text{OH})_4$

$$V_m = \frac{Mr_{\text{Zr}(\text{OH})_4}}{\rho_{\text{Zr}(\text{OH})_4}} = \frac{159,23}{3,25} = 49 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Maka diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$r^2 = 1,95 \times 10^{-2} e^{-\frac{56 \times 4,2 \times 1000}{8,31 \times 1073}} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \times 49 (\text{cm}^3/\text{mol}) (2,9375 - C_{ss}) (M) 10900 (\text{s})$$

$$r^2 = 1,03 e^{-\frac{56 \times 4,2 \times 1000}{8,31 \times 1073}} (2,9375 - C_{ss}) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 1,03 e^{-26,38} (2,9375 - C_{ss}) \text{ cm}^2$$



$$r^2 = 1,03 \times 3,49 \times 10^{-12} (2,9375 - C_{ss}) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - C_{ss}) \text{ cm}^2$$

Estimasi ukuran kristal secara teoritis untuk masing-masing pH adalah:

### 1. pH 3

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,34) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,5975 = 9,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 3,1 \times 10^{-6} \text{ cm} = 31 \text{ nm}$$

### 2. pH 4

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,44) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,4975 = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 3 \times 10^{-6} \text{ cm} = 30 \text{ nm}$$

### 3. pH 5

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,52) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,4175 = 8,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 2,9 \times 10^{-6} \text{ cm} = 29 \text{ nm}$$

### 4. pH 6

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,58) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,3575 = 8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 2,9 \times 10^{-6} \text{ cm} = 29 \text{ nm}$$

### 5. pH 7

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,69) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,2475 = 8,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 2,8 \times 10^{-6} \text{ cm} = 28 \text{ nm}$$



#### 6. pH 8

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 0,84) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 2,0975 = 7,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 2,7 \times 10^{-6} \text{ cm} = 27 \text{ nm}$$

#### 7. pH 9

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 1,12) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 1,8175 = 6,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 2,6 \times 10^{-6} \text{ cm} = 26 \text{ nm}$$

#### 8. pH 10

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 1,91) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 1,0275 = 3,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 1,9 \times 10^{-6} \text{ cm} = 19 \text{ nm}$$

#### 9. pH 11

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} (2,9375 - 2,35) \text{ cm}^2$$

$$r^2 = 3,59 \times 10^{-12} \times 0,5875 = 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$r = 1,4 \times 10^{-6} \text{ cm} = 14 \text{ nm}$$

### C. Perhitungan Luas Permukaan Spesifik Teoritis.

Luas permukaan spesifik secara teoritis dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (Shukla *et al.*, 2005):

$$S = \frac{6}{\rho r}$$

dimana  $r$  adalah ukuran kristal yang diperoleh dari analisis perangkat lunak MAUD dan  $\rho$  adalah densitas zirkonia tetragonal sebesar  $6,1 \text{ gcm}^{-3}$  (Ohtaka *et al.*, 1991) sehingga dapat ditentukan luas permukaan spesifik untuk masing-masing ukuran kristal adalah sebagai berikut:



**1. pH 3**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 93} = 10,57 \text{ m}^2/g$$

**2. pH 4**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 83} = 11,85 \text{ m}^2/g$$

**3. pH 5**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 79} = 12,45 \text{ m}^2/g$$

**4. pH 6**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 50} = 19,67 \text{ m}^2/g$$

**5. pH 7**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 13} = 75,66 \text{ m}^2/g$$

**6. pH 8**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 13} = 75,66 \text{ m}^2/g$$

**7. pH 9**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 14} = 70,26 \text{ m}^2/g$$

**8. pH 10**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 14} = 70,26 \text{ m}^2/g$$

**7. pH 11**

$$S = \frac{6}{6,1 \times 16} = 61,48 \text{ m}^2/g$$



## BIODATA PENULIS



Herman Aldila, lahir di Madiun pada tanggal 28 Desember 1990, merupakan anak pertama dari 2 bersaudara pasangan Hartaya dan Tumi Rahayu. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Darma Wanita Desa Jiwan, SDN Jiwan 01, SMPN 1 Jiwan, SMAN 5 Madiun, S1 Pendidikan Fisika UNESA angkatan 2009 dan S2 Fisika ITS angkatan 2013 dengan NRP 1113 201 017. Di Jurusan Fisika ini, penulis mengambil bidang minat studi fisika

material. Selama menjadi mahasiswa S1 Fisika UNESA penulis aktif dalam organisasi jurusan, diantaranya sebagai Staff Departemen SDM BEMJ Fisika UNESA periode 2010-2011, dan Staff Departemen Bakat dan Minat BEM FMIPA UNESA periode 2011-2012. Selain itu, penulis juga aktif sebagai Asisten Laboratorium Elektronika Dasar tahun ajaran 2011-2012. Selama menjadi mahasiswa S2 Fisika ITS, penulis mengikuti penelitian, publikasi artikel ilmiah dalam seminar *The 2<sup>nd</sup> International Conference On Research, Implementation and Education of Mathematics and Science 2015*, dan kegiatan yang diselenggarakan oleh jurusan. Kritik dan saran dapat dikirim ke email: herman\_aldy@ymail.com



## SIZE VARIATIONS OF ZIRCON SAND IN SYNTHESIS ZIRCONIA USING ALKALI FUSION - COPRECIPITATION METHOD

Herman Aldila\* and Triwikantoro

Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi  
Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya 60111 Indonesia

\*Corresponding author: triwi@physics.its.ac.id

### Abstract

This paper aims to analyze the effect of size variation of zircon sand in synthesis zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) using Alkali Fusion – Coprecipitation method. Zirconia is a refractory ceramics materials which has good properties of polymorphs, high density, high hardness, and low heat conductivity properties. In this work, zirconia is obtained from the synthesis of natural zircon sand. Synthesis begins with the separation of magnetic element used magnets, then it was washed. The dried sand were crushed and sieved with a sieve 100 mesh, 200 mesh and 325 mesh respectively. The each sample were mixed with KOH and heating in electrical furnace at temperature  $700^\circ\text{C}$  for 3 hours. After that it was washed by water and were dried. The samples were reacted with HCl then were filtered using filter paper. The filtrate were reacted with  $\text{NH}_4\text{OH}$  to reached PH 10 for each sample then were precipitated for 12 hours. The results were dried using an oven. After dried, the sample were calcined at temperature  $800^\circ\text{C}$  for 5 hours. The amorphous structure zirconia was formed in 100 mesh but the crystal structure zirconia was formed in 200 mesh and 325 mesh with estimation of crystal size is 5,21 nm and 5,54 nm respectively. The crystal structure zirconia is single phase in tetragonal with space group P 42 / n m c.

**Key words:** Zircon sand, Zirconia, Alkali Fusion, Coprecipitation

### INTRODUCTION

Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) is a refractory ceramic material which has good properties of polymorphs, high density, high hardness, and low heat conductivity properties [1]. In the other hand low neutron absorbance of zirconia make it will be the strategic materials in nuclear industry. Development of technology based zirconia rapidly make the need consumption of zirconia increased [2].

The unstable crystalline of zirconia make it rare to find  $\text{ZrO}_2$  pure in nature. Mostly it found mixed with other chemical elements such as silica and formed zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). In nature, zircon was found in sand which occupies about 25 % of the earth crust, make it will be the main raw of zirconia [3]. Zircon is the stable material ( $\Delta G^\circ_{1400\text{K}} = 1489.1 \text{ kJ/mol}$ ) and decomposes at  $1690^\circ\text{C}$  in atmospheric pressure [4].

Crystal phase of polymorph zirconia was formed at  $1170^\circ\text{C}$  up to  $2680^\circ\text{C}$  [5]. Therefore it required precise and efficient method to synthesis zirconia from zircon. Alkali Fusion is usually method are used to decompose zircon with alkali as fluxing agent at  $600^\circ\text{C}$  –  $900^\circ\text{C}$  [6]. Reducing crystal size of zirconia using coprecipitation method where material was solved in to



acid solution and will be precipitated by precipitating agent such as hydroxide, carbonate, sulfate, and oxalate [7]. In this research will be analyze the effect of size variation of zircon sand in synthesis zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) using Alkali Fusion – Coprecipitation method.

## RESEARCH METHOD

The natural zircon sand from Kereng Pangi, Central Kalimantan were characterized by X-Ray Fluorescence (XRF) to determine the contents of elements from natural zircon sand before ready for preparation process. The preparation process began with separated sand from magnetic elements used magnet. After that, it was washed with water using an ultrasonic cleaner during 30 minutes in three times. The drying sand were grinded and sieved with a sieve 100 mesh, 200 mesh and 325 mesh respectively.

The each sample were mixed with KOH used ratio 1 gr sample : 1,5 gr KOH, and heating in electrical furnace at temperature  $700^\circ\text{C}$  for 3 hours. After that it was washed by water and repeat until three times then drying. The results of water leaching were reacted with HCl used ratio 1 gr : 30 mL HCl 10% then were filtered using filter paper. The filtrate were reacted with  $\text{NH}_4\text{OH}$  to reached PH 10 for each sample respectively then it was precipitated for 12 hours. The results of coprecipitation were dried using an oven and after dried, it was calcined at temperature  $800^\circ\text{C}$  for 5 hours. The final products were identified using XRD.

A qualitative analysis on identification for the crystalline phase was conducted using an X-Ray Philips X'Pert PRO in Research Center, LPPM ITS Surabaya, with software support of X'Pert HighScore Plus and Match! using database references of ICDD PDF2. Meanwhile, a quantitative analysis used software Rietica and MAUD.

## RESULT AND DISCUSSION

The results of XRF identification of natural zircon sand from Kereng Pangi, Central Kalimantan are presented in Table. 1. which shows that the most dominant element is zirconium (Zr) with levels of 70.4%.

Table. 1. The results of XRF identification of natural zircon sand from Kereng Pangi, Central Kalimantan

Element	Percentage (% Wt)	Element	Percentage (% Wt)
Zr	70.40	V	0.44
Ti	19.40	Cr	0.43
Fe	6.34	Ca	0.27
Hf	1.23	Bi	0.13
Si	0.50	Ta	0.11
Mn	0.50	Pb	0.09

In nature,  $\text{ZrO}_2$  was found in zircon sand so that it require separation and decomposition process. Separation process with magnet for separate impurity which have magnetic propertis such as ilmenite and tourmaline. After magnetic separation then were washed with water using an ultrasonic cleaner during 30 minutes in three times. The product of washing were dried and ready to identification of its elements using XRF.

The results of XRF identification and XRD spectra of preparation process was presented below:



Table. 2. The results of XRF identification after magnetic separation and washing process

Element	Percentage (% Wt)	Element	Percentage (% Wt)
Zr	90.90	Hf	1.27
Ti	3.59	Fe	0.28
Si	2.99	Ca	0.23

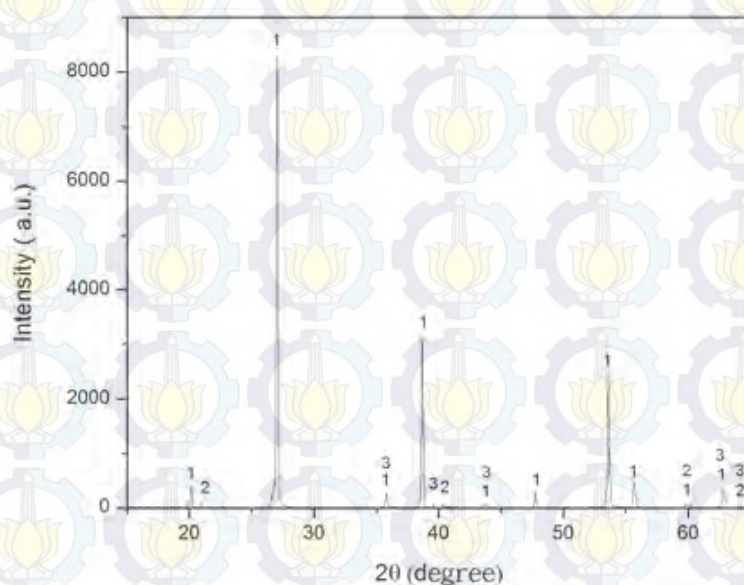


Fig. 1. The XRD spectra of ground zircon sample: 1-zircon (06-0266), 2-quartz (46-1045), and 3-rutile (21-1276). Figures in parentheses indicate the reference code number in the port of the XRD system used.

The percentage of Zr increase about 29% from initial after magnetic separation and washing process. It means that this method in preparation process is effective to reduces impurity especially Fe and Ti in the sands. The XRD spectra of it was showed in fig.1. Analysis using X'Pert HighScore Plus was obtained that the ground zircon we are used content quartz, rutile and zircon itself respectively. Mostly the high peak were identified is zircon peak and the others which small intensity is peak of quartz and rutile. Furthermore, ground zircon sand were crushed to obtain the precursor size are 100 mesh, 200 mesh and 325 mesh respectively. Standard size are used is Tyler Standard Designation. its refers to the distribution of the sieve holes on each length of wire which aperture sieve is calculated by calculating the difference between the distances of the sieve hole with a diameter of sieve wire. Details of the precursors size which are used was shown in the Table. 3.



Table. 3. Precursor size

Tyler Standart Designation				Sieve Standart Designation
Precursor (Mesh)	Number of slit /Inch	Distance of slit /Inch	Diameter of slit ( $\times 10^{-3}$ Inch)	Precursor (Micron)
100	100	0,010	5,7	149
200	200	0,005	2,9	74
325	325	0,003	1,8	44

It is seen that the larger of mesh number have the smaller particle size. Particle size affects to cross-sectional area contact of material that can accelerate the rate of reaction. The smaller particle sizes of precursors make zircon that reacts with KOH when alkali fusion process increase. During alkali fusion process, bonding between Zr-Si are decomposed by fusion agent (KOH). Analysis using X'Pert HighScore Plus was obtained that compound were formed after alkali fusion process are Potassium zirconium silicate ( $K_2ZrSiO_4$ ), Potassium zirconium oxide ( $K_2Zr_2O_5$ ), and Zirconium titanium oxide ( $ZrTiO_4$ ). There are some of zircon broke and formed Potassium zirconium oxide ( $K_2Zr_2O_5$ ) and remaining formed  $K_2ZrSiO_4$  and  $ZrTiO_4$ . After alkali fusion process sample leaching using water in three times. Based on XRD spectra and were analyzed, the kind of compound were formed are same with the result of alkali fusion process. The intensity of sample after alkali fusion is lower than intensity of sample after water leaching process. It's indicated that crystallinity of sample after water leaching process increase. The background of sample after water leaching is smoother than background of sample after alkali fusion. It's indicated that in water leaching reduced some element or compound are soluble in water. The XRD spectra of it was showed in fig.2.

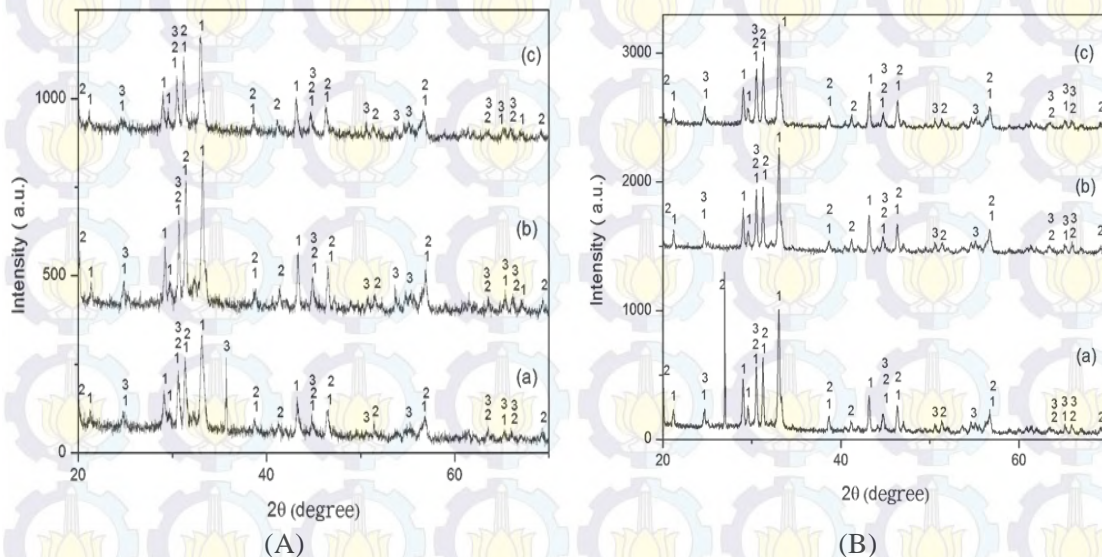


Fig. 2. The XRD spectra of sample after alkali fusion process (A) and after water leaching process (B): (a)-sample 100 mesh, (b)-sample 200 mesh, and (c)-sample 325 mesh. The number in figure shows: 1-  $K_2ZrSiO_4$  (17-0282), 2-  $K_2Zr_2O_5$  (20-0963), and 3-  $ZrTiO_4$  (07-0290).



In sample 100 mesh appear significant peak at position  $33^\circ$  in XRD spectra after alkali fusion and not appear on the others. This peak is zirconium titanium oxide peak. It's indicated that in sample 100 mesh have content of titanium is more than the others. Sample 100 mesh have size bigger than the others, its possible for the smaller element were trapped inside. During alkali fusion process the element that were trapped inside not reacted with fusion agent so that the peak of zirconium titanium oxide appear significantly. However after water leaching process this peak vanish but appear the highest peak in XRD spectra at position  $26.93^\circ$ . This peak was indified as peak of potassium zirconium oxide. It's indicated that number of potassium zirconium oxide was increased after water leaching process. In the others this peak not appear exactly. Fig.3. show that losing mass from each sample after water leaching proses. The sample 325 mesh have the highest percentage of loss mass. The sample 325 mesh have smallest size so that it need more time to precipitate. The high amount of mass loss make the content of compound especially potassium zirconium oxide decrease. Different with sample 100 mesh that have biggest size it precipitated quicker than the others so that it have the lowest loss mass and amount of potassium zirconium oxide increase along with decrease of another compound. Deposition in water leaching process influence by earth gravity force that attract particles towards the center of the earth in this case the base glass. The smaller size of particles will get lower earth gravity force than the bigger size so that it need longer deposition time.

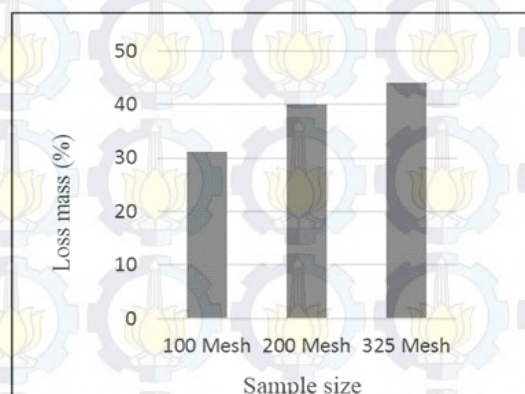


Fig. 3. The chart of loss mass in variation of sample size.

The XRD spectra of final product are shown fig.4. The Analytical results based on identification using software X'Pert HighScore Plus and Match! use database references of ICDD PDF2 was obtained that the XRD spectra of sample 200 mesh and 325 mesh are tetragonal zirconia with space group  $P 4_2 / n m c$ . In sample 100 mesh has the lowest with large thus it can be concluded that it have an amorphous structure. This is caused by impurities phase formation that it can reduced temperature calcination. In calcination process, material absorb the heat to crystal growth and phase transformation. The heat are absorb by zirconia to crystal growth not fully but it absorb by impurities compound too, so that not enough energy for crystal growth.



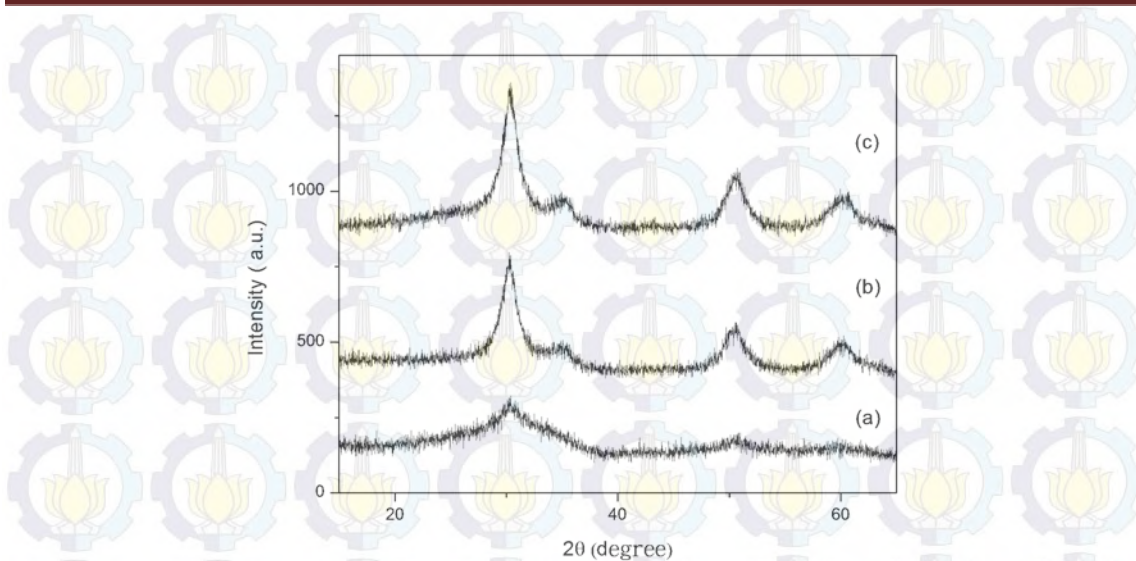


Fig. 2. The XRD spectra of final product: (a)-sample 100 mesh, (b)-sample 200 mesh, and (c)-sample 325 mesh.

On the size of 200 mesh and 325 mesh was formed crystal structure and have width peak are quite wide. The quantitative analysis used software Rietica and MAUD obtained results in Table.4. Structure of crystallinity for both sample is not much different. The tetragonal zirconia phase was formed at 1170°C - 2370°C but with alkali fusion - coprecipitation method it was formed at 800°C for 5 hours. Estimates of the crystal size is still relatively small about  $\pm 5$  nm.

Table. 4 Crystal parameters

Parameters		200 mesh	325 mesh
Lattice parameters(Å)	a	$3,556 \pm 0,004$	$3,558 \pm 0,004$
	b	$3,556 \pm 0,004$	$3,558 \pm 0,004$
	c	$5,084 \pm 0,009$	$5,067 \pm 0,007$
Density (g/Cm <sup>3</sup> )		6,37	6,38
Crystal size (nanometer)		$5,21 \pm 2,68$	$5,54 \pm 2,84$
Microstrain		$0,021 \pm 0,001$	$0,019 \pm 0,001$

At grinding process sample get a tensile strain and compressive strain. When the calcination process the atoms get the relaxation condition where the strain has been released because it has enough energy to return to its initial position. It can be drawn from number of micro strain are relatively small in ranges  $\pm 0.02$ .

Tetragonal and cubic zirconia are zirconia structure which often used in industries based on zirconia. Both is unstable in room temperature so that should be stabilized. Stabilizing structure of zirconia generally used divalent cation such as  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  and trivalent cation such as  $Y^{3+}$  and  $Sc^{3+}$  which doped to the zirconia structure [8].

## CONCLUSION AND SUGGESTION

Synthesis of zirconia from natural zircon sand with size variation of zircon sand using alkali fusion - coprecipitation method was done. In sample 100 mesh formed an amorphous structure. Meanwhile sample 200 mesh and 325 mesh formed crystals with estimates of crystal

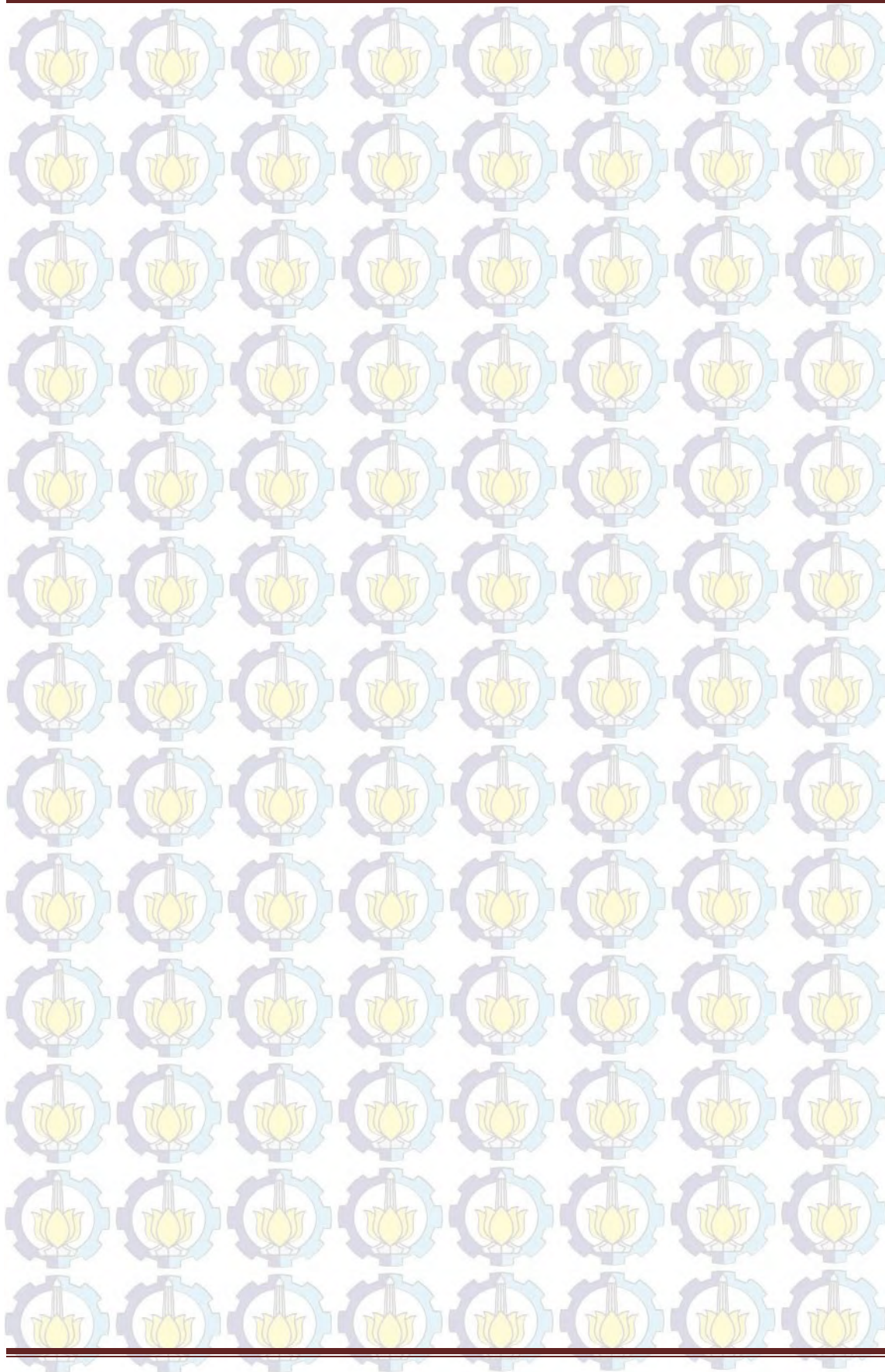


size are 5.21 nm and 5.54 nm. The smaller size particle cause the surface area of react increase. Beside it can make material more reactive, reduction of particle size in principle is to escape the compounds were trapped inside so that purification will be increase. Alkali fusion - coprecipitation method is efficient in synthesis zirconia from natural zircon sand. The Analytical results based on identification using software X'Pert HighScore Plus and Match! used database references of ICCD PDF2 was obtained that single phase tetragonal zirconia crystal structure with space group  $P 4_2 / n m c$  at  $800^{\circ}\text{C}$  for 5 hours.

## REFERENCES

- [1] Kwela, "Alkali fusion processes for recovery of zirconia and zirconium from zircon sand," University of Pretoria, South Africa, 2006.
- [2] C. Skidmore, "Zirconium and Hafnium," Mining Journal Report, Melbourne, 2005.
- [3] S. Affatato, M. Goldoni, M. Testoni, A. Toni, "Mixed Oxides Prosthetic Ceramic Ball Heads. Part 3: Effect of  $\text{ZrO}_2$  Fraction on the Wear of Ceramics on Ceramic Hip Joint Prostheses. A long-Term in Vitro Wear Study," *Biomaterial*. 22 (2001) 717-723.
- [4] A.M Abdelkeder, A. Daher, E. El-Kashef, "Novel Decomposition method for zircon," *Journal of Alloys and Compounds*. 460 (2008) 577-580.
- [5] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmaeilifar, "Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Comercial Zirconia," *International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA*. 42 (2012) 908-917.
- [6] K.A El-Barawy, S.Z El-Tawil, A.A Francis, "Alkali Fusion of Zircon Sand," *Transaction of the Institute of Mining and Metallurgical sector*, pp (2000) C49-C56.
- [7] B.R Fernandez, "Sintesis Nanopartikel," Universitas Andalas, Padang, 2011.
- [8] G. Xu, Y.W Zhang, C.S Liao, C.H Yan, "Tetragonal to Monoclinic Phase Transitions in Nanocrystalline Rare Earth Stabilized Zirconia Prepared by A Mild Hydrothermal Method," *Journal of The Australian Ceramics Society*. 87 (2004) 2275-2281.









# Sintesis dan Karakterisasi Zirkonia dari Pasir Zirkon Alam dengan Variasi pH Pengendapan Menggunakan Metode Alkali Fusion - Kopresipitasi

Herman Aldila  
(1113201017)

Dosen Pembimbing : Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015





# Synthesis and Characterization Zirconia from Natural Zircon Sand with Variation of pH Deposition Using Alkali Fusion - Coprecipitation Method

Herman Aldila  
(1113201017)

Advisor : Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

DEPARTMENT OF PHYSICS  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE  
INSTITUTE TECHNOLOGY SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015





# Latar Belakang

Melimpahnya Pasir Zirkon Alam  
di Nusantara

UU No.4 pasal 2 BAB II Tahun  
2009  
Per Men ESDM No.7 Tahun  
2012



Meningkatnya kebutuhan  
akan Material Zirkonia



Sintesis Zirkonia  
berbasis Bahan Alam







# Penelitian Terdahulu

## Decomposisi Zirkon

- Kondisi optimum dekomposisi zirkon tercapai pada suhu  $550^{\circ}\text{C}$  selama 60 menit dengan 20% campuran NaOH-KOH berlebih yang menghasilkan 96% dekomposisi zirkon (Abdelkader *et al.*, 2008).
- Kondisi optimum proses dekomposisi zirkon dengan menggunakan metode alkali fusion pada suhu  $600^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam dengan 1,5 rasio NaOH/ $\text{ZrSiO}_4$  diperoleh 87,26 %  $\text{ZrO}_2$  (Yamagata *et al.*, 2008)
- Pada komposisi yang sama untuk zirkon Brazil juga telah dilaporkan bahwa kondisi optimum tercapai pada suhu  $575^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit (Dutra *et al.*, 2011)
- Kondisi optimum dekomposisi zirkon Bangladesh tercapai pada suhu  $700^{\circ}\text{C}$  selama 15 menit dengan menggunakan 8 mol NaOH (Biswas *et al.*, 2010)





# Penelitian Terdahulu

## pH Pengendapan

- Kondisi pembentukan zirkonia optimum diperoleh pada pH 10 dengan kadar 99,01% (Sudjoko *et al.*, 2008).
- Srivastava *et al* melaporkan bahwa dengan meningkatnya pH maka ukuran nanopartikel tembaga akan semakin menurun (Srivastava *et al.*, 2015).
- Amirsalari *et al* melaporkan bahwa ukuran kristal nanopartikel alumina meningkat seiring dengan meningkatnya pH larutan (Amirsalari *et al.*, 2015).





# Tujuan Penelitian

- Mensintesis **zirkonia** dari **pasir zirkon alam** dengan menggunakan metode **Alkali Fusion - Kopresipitasi**.
- Menganalisis pengaruh **pH pengendapan** terhadap **ukuran kristal zirkonia**.
- Menganalisis **karakterisasi zirkonia** yang disintesis dengan menggunakan metode **Alkali Fusion - Kopresipitasi**.





# Batasan Masalah

- **Pasir Zirkon** yang digunakan dari daerah **Kereng pangi, Kalimantan Tengah.**
- Senyawa **basa** yang digunakan dalam Alkali Fusion adalah **KOH** dilakukan pada suhu **700°C** selama **3 jam.**
- Senyawa **basa** yang digunakan dalam Kopresipitasi adalah **NH<sub>4</sub>OH.**
- Variasi **pH** yang dilakukan mulai dari **pH 3** hingga **pH 11.**
- **Karakterisasi** meliputi **fasa polimorfi, ukuran kristal, ukuran partikel** dan **kadar kemurnian zirkonia.**





# Kajian Pustaka

- **Zirkon merupakan mineral zirkonium yang paling berlimpah ditemukan di alam baik dalam batu magma, batuan sedimen maupun pasir sungai/pantai.**
- **Konsentrat pasir zirkon biasanya mengandung ilmenite, monazite, rutile, leucoxene, dan garnet dimana kontaminan utamanya terdiri dari Fe dan Ti.**
- **Umumnya pasir zirkon berwarna kuning yang memiliki kristal bening**
- **Zirkon memiliki struktur yang stabil baik secara kimia maupun fisika. Dekomposisi zirkon tekanan atmosfer 1690°C**
- **Zirkon tidak larut dalam air akan tetapi akan bereaksi dengan mineral asam kuat seperti HF, KF dan sulfat pada tekanan dan suhu tinggi.**

## Zirkon







# Kajian Pustaka

- Zirkonia merupakan senyawa stabil yang berupa umumnya berbentuk serbuk putih memiliki melting point  $2710 \pm 35^{\circ}\text{C}$ .
- Zirkonia yang memiliki kekuatan tinggi, inert, melting point tinggi, coefficient friksi yang rendah, low specivic heat.
- Sumber utama zirkonia berasal dari zirkonia alam (baddeleyite) dan Zirkon sand.
- Taraf komersial kemurnian baddeleyite antara  $96-99,5\%$  ( $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ ), Toleransi  $\text{HfO}_2$   $1,5-1,7\%$
- Zirkonia digunakan sebagai Coating struktur keramik refraktori, Medical material, Material of the future.

## Zirkonia

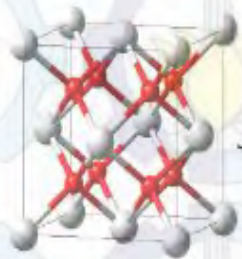






# Kajian Pustaka

## Diagram Fasa Zirkonia



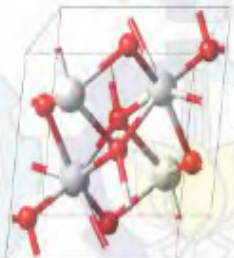
cubic

2650 K



tetragonal

1478 K



monoclinic

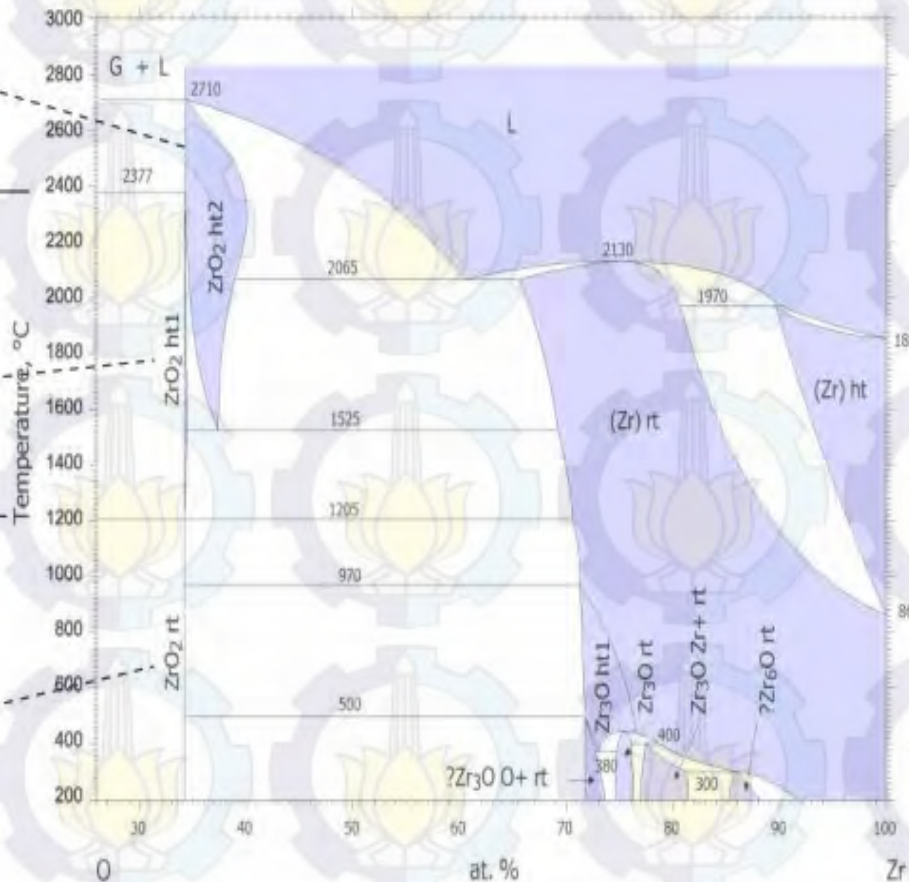


Diagram fasa O-Zr dan struktur ZrO<sub>2</sub> fasa monoklinik pada suhu ruang (rt), fasa tetragonal pada suhu tinggi (ht 1), dan fasa kubik pada suhu tinggi (ht 2). (Materials Design, 2009)





# Kajian Pustaka

## Metode Alkali Fusion

- Metode ini dilakukan dengan menggunakan logam alkali sebagai *fluxing agent* untuk mendekomposisi senyawa kompleks memiliki ikatan antar senyawa yang sangat kuat khususnya zirkon.
- Metode ini dipengaruhi oleh 4 faktor utama yaitu jenis alkali, rasio sample/alkali, temperatur dan waktu.
- Reaksi kimia Alkali fusion zirkon dengan KOH dan NaOH (Abdelkader et al, 2008)



- KOH memiliki melting point 406°C sedangkan NaOH sebesar 323°C
- Hasil alkali fusion disebut AFDZ (Alkali Fusion Decomposed Zircon) (Manhique et al, 2003).





# Kajian Pustaka

## Leaching Air

- Proses ini merupakan proses transisi sebelum AFDZ dileaching dengan menggunakan HCl.
- Tujuan proses ini adalah untuk melarutkan senyawa yang larut dalam air ( $K_2SiO_3$ ) dan memecah gugus hidroksil yang terbentuk sewaktu proses alkali fusion (Mori, H. 2003)
- Proses ini dipengaruhi oleh lama waktu stirrer, pengulangan, ukuran AFDZ, kecepatan pengadukan, suhu dan volume Air.
- Hasil proses leaching air disebut disebut Frit (Yamagata et al, 2008).





# Kajian Pustaka

## Leaching HCl

- Proses ini merupakan proses untuk mendapatkan filtrat sebagai precursor zirconia.
- Proses ini bergantung pada kemurnian frit dan konsentrasi asam yang digunakan serta suhu reaksi (Liu et al, 2014)



(El Barawy et al, 2000)





# Kajian Pustaka

## Kopresipitasi

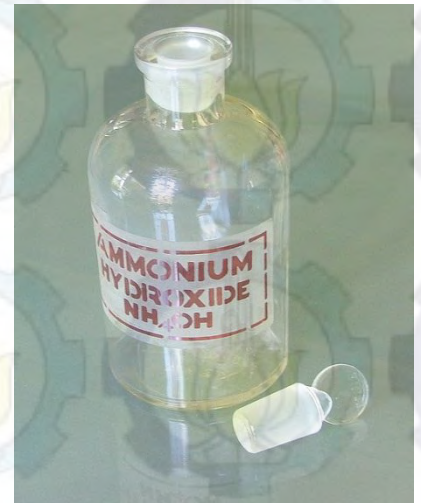
- Metode kopresipitasi merupakan salah satu metode sintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya (B.R.Fernandez, 2011).
- Senyawa umum yang digunakan adalah senyawa hidroksida, karbonat, sulfat maupun oksalat.
- Proses kopresipitasi meliputi proses Inklusi, absorpsi permukaan dan onklusi.







# Metode Penelitian



**Pasir Puya**

**KOH + HCl + NH<sub>4</sub>OH**

**Metode Alkali Fusion**

**Metode Kopresipitasi**

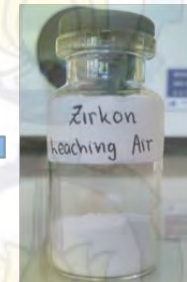
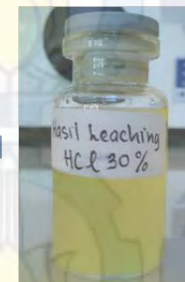
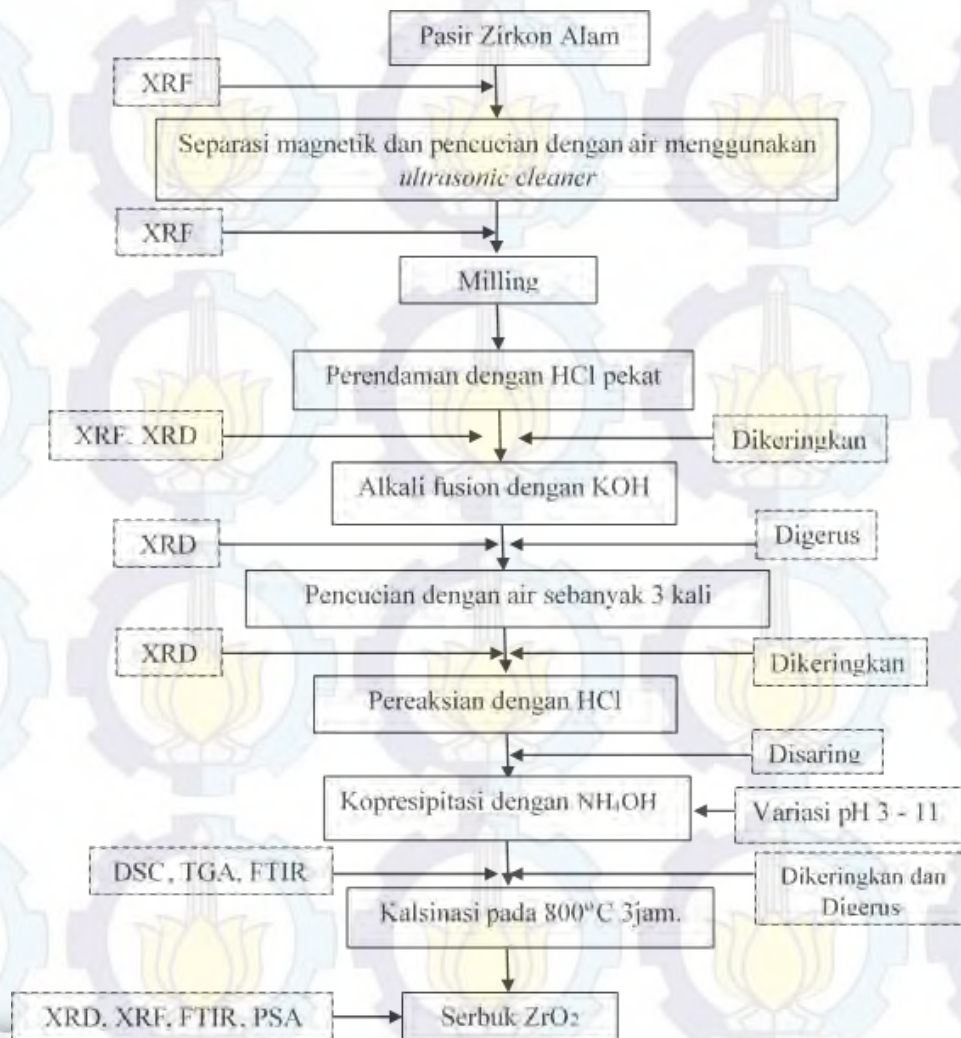


**Zirconia**





# Diagram Alir Penelitian







# Karakterisasi



## XRF

- Identifikasi komposisi unsur



## XRD

- Identifikasi fasa



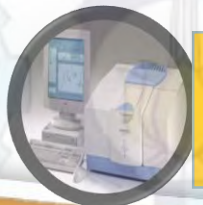
## DSC/TGA

- Identifikasi estimasi temperatur kalsinasi



## PSA

- Identifikasi ukuran partikel



## FTIR

- Identifikasi ikatan



**Zirconia**





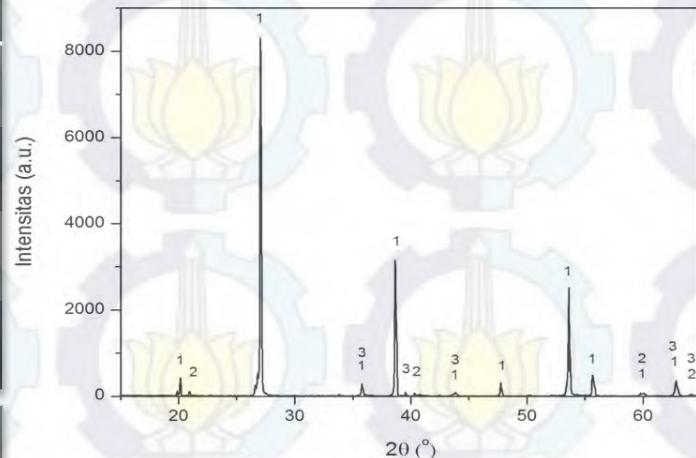
# Preparasi Pasir Zirkon



Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	70.40%	Si	0.50%
Ti	19.40%	Mn	0.49%
Fe	6.34%	V	0.44%
Hf	1.23%	Ca	0.27%

Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	90,90%	Hf	1,27%
Ti	3,59%	Fe	0,28%
Si	2,99%	Ca	0,23%

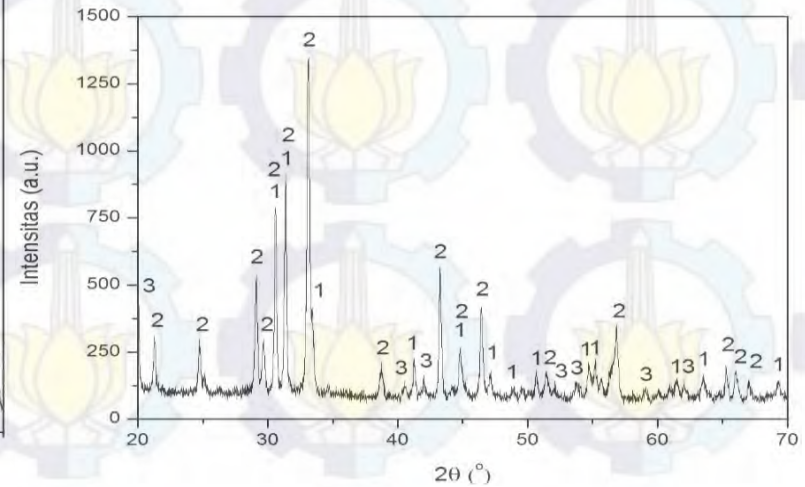
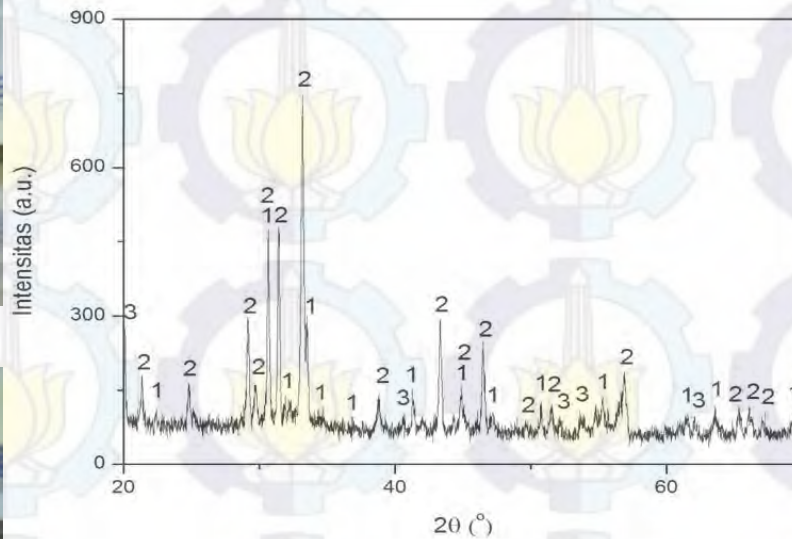
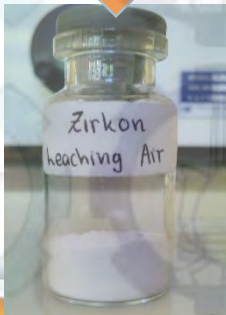
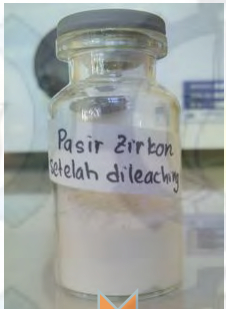
Unsur	Prosentase	Unsur	Prosentase
Zr	95,20%	Si	1,00%
Hf	1,41%	Ca	0,43%
Ti	1,24%	Fe	0,10%



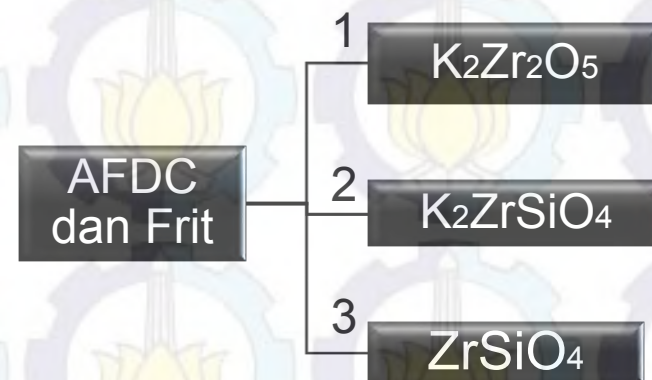




# Alkali Fusion



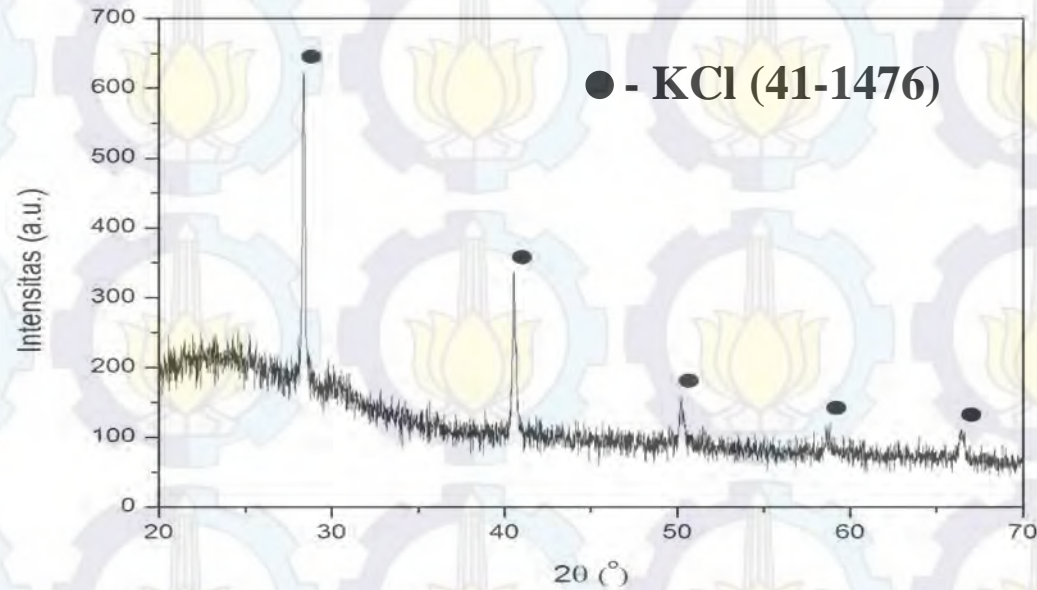
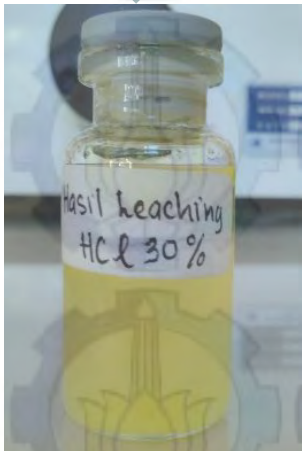
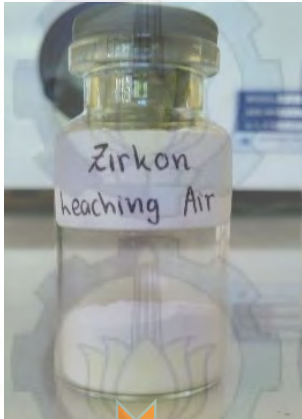
Kondisi	Setelah Alkali Fusion	Setelah pencucian Air
Pengurangan Massa	20,66%	56,82%
Tingkat Kristalinitas	19,56%	31,92%
pH	1x	13
	2x	11
	3x	9







# Leaching HCl

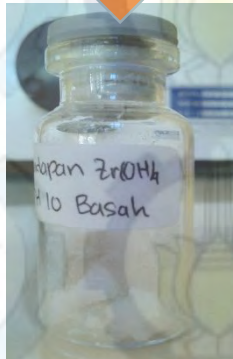
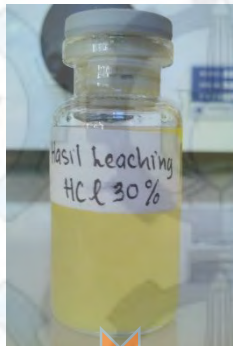


Terbentuk residu berupa gel

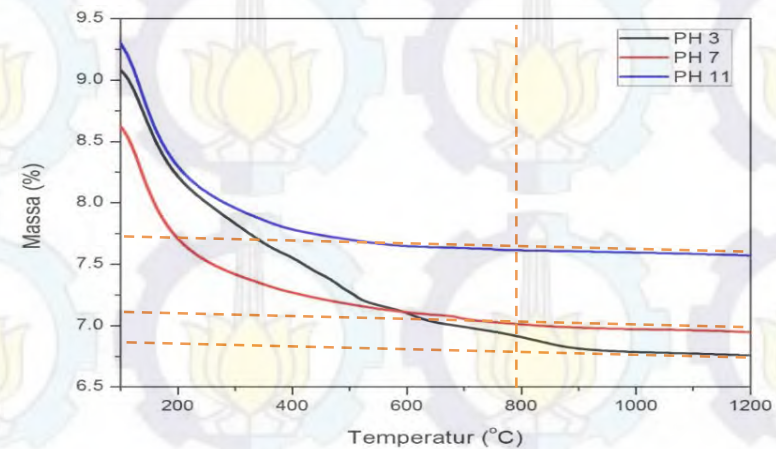
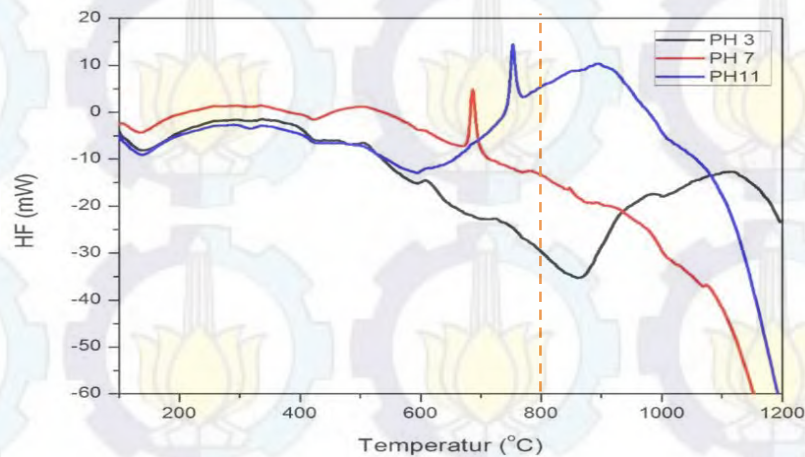




# Kopresipitasi



PH	Volume $\text{NH}_4\text{OH}$ (mL)	Massa kering (g)
3	40	1.851
4	44	1.752
5	46	1.734
6	49	1.676
7	50	1.659
8	74	1.668
9	150	1.805
10	400	1.788
11	700	1.774





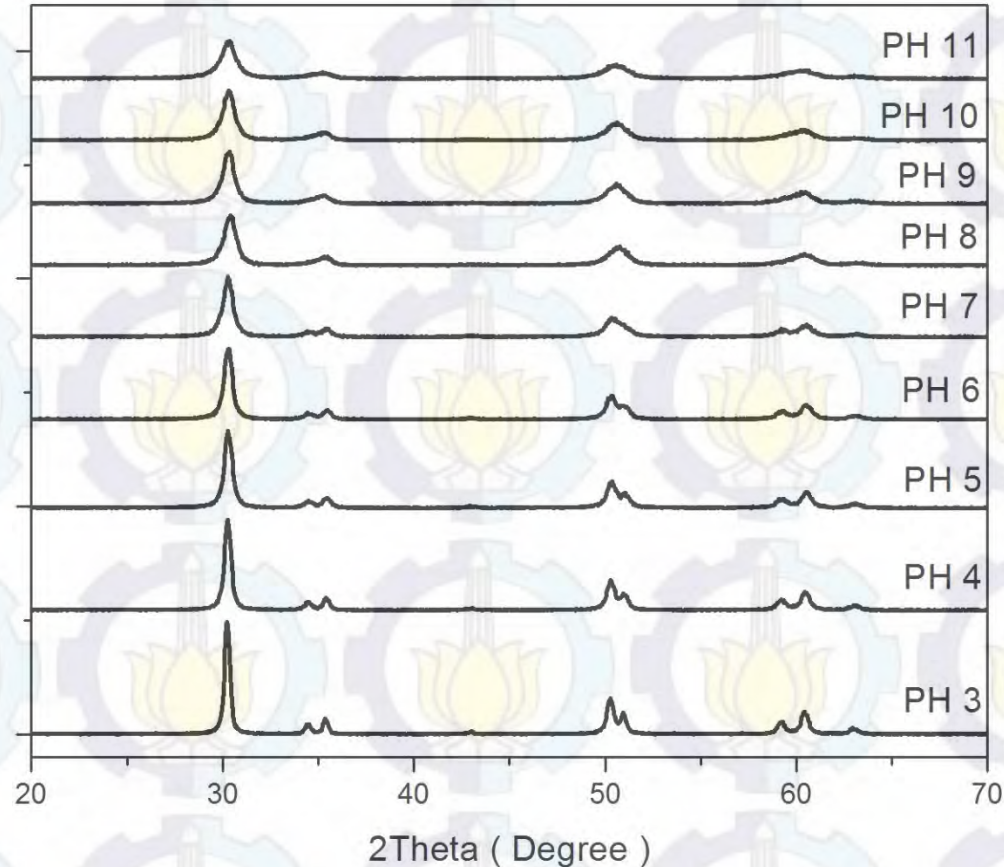


# Hasil Sintesis Zirkonia



Sampel	Zr (%)	Si (%)	Ti (%)	Hf (%)
pH 3	97,10	-	1,02	1,51
pH 7	96,80	-	1,09	1,49
pH 11	96,30	0,42	1,07	1,47

Data XRF sampel



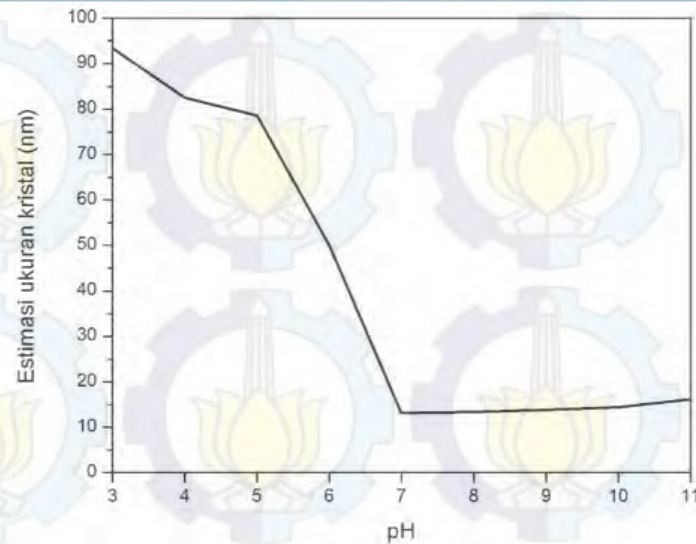
Data Difraksi Sampel



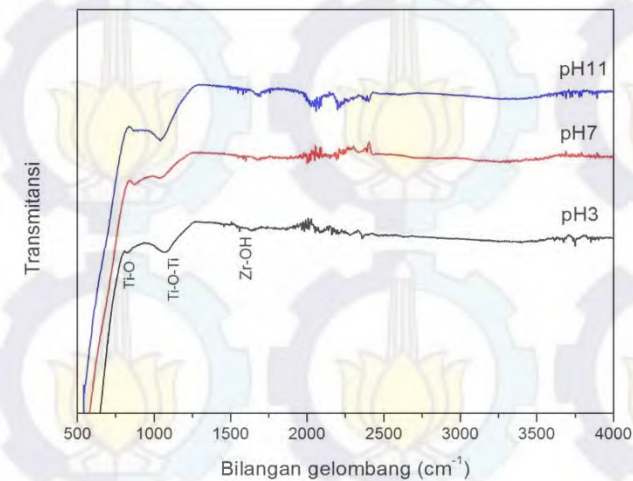
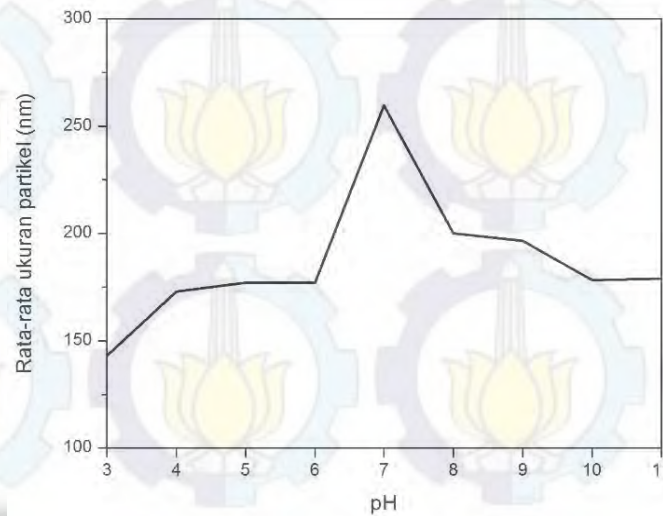


# Hasil Sintesis Zirkonia

pH	Estimasi ukuran kristal (nm)
3	93,45
4	82,56
5	78,62
6	49,97
7	13,13
8	13,37
9	13,85
10	14,48
11	16,10



pH	Ukuran Partikel (nm)
3	143,0
4	173,0
5	177,1
6	177,0
7	259,8
8	200,1
9	196,7
10	178,2
11	179,0







# Kesimpulan

1. Dengan metode alkali fusion-kopresipitasi telah berhasil dibuat serbuk zirkonia nanokristal dengan fasa tetragonal yang memiliki estimasi ukuran kristal pada rentang 93,45 nm – 13,13 nm.
2. pH pengendapan berpengaruh terhadap ukuran kristal. Pada rentang pH 3 – 7 (rentang asam) estimasi ukuran kristal menurun yaitu dari 93,45 nm menjadi 13,13 nm sedangkan pada rentang pH 7 – 11 (rentang basa) estimasi ukuran kristal naik yaitu dari 13,13 nm menjadi 16,10 nm.
3. Ukuran partikel serbuk pada sampel tidak homogen. Semakin kecil ukuran kristal maka kecenderungan untuk terjadi aglomerasi semakin meningkat. Pada pH 7 dengan ukuran kristal terkecil memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling besar yaitu 259,8 nm. Sedangkan pada pH 3 dengan ukuran kristal terbesar memiliki distribusi ukuran rata-rata partikel paling kecil yaitu 143 nm.
4. Tingkat kemurnian serbuk zirkonia yang direpresentasikan oleh kandungan unsur zirkonium berkisar antara 96,30% – 97,10%.





# Saran

1. Perlu dilakukan peningkatan pemurnian bahan baku terutama untuk pemisahan unsur-unsur titanium, hafnium dan silikon.
2. Optimasi proses alkali fusion bergantung pada pemilihan suhu, jenis waktu penahanan dan rasio basa alkali/pasir zirkon. Diperlukan kombinasi yang tepat dari ketiga faktor tersebut agar proses alkali fusion berlangsung optimal.
3. Pada proses pelindihan dengan HCl terdapat pengurangan massa yang cukup signifikan sehingga diperlukan investigasi lebih lanjut terkait penentuan konsentrasi asam, rasio volume asam/pasir, lama pengadukan dan suhu operasional.
4. Pada proses kopresipitasi diperlukan ketelitian dan kehati-hatian yang tinggi khususnya dalam penentuan pH pengendapan karena pada daerah pH metastabil pH larutan menjadi fluktuatif sehingga diperlukan waktu agar larutan benar-benar mencapai pH yang diinginkan.
5. Diperlukan sterilisasi alat-alat yang digunakan hal ini akan berdampak pada tingkat kontaminasi pada sampel yang menyebabkan penurunan tingkat kemurnian produk.
6. Diperlukan karakterisasi lanjutan seperti struktur mikro (SEM-EDAX atau TEM), sifat termal (DMA), sifat mekanik (uji kekerasan, ketangguhan, uji fatik) maupun sifat optik (Uv-Vis).





# Publikasi

Aldila, H., Triwikantoro. (2015), "Size Variation of Zircon Sand in Synthesis Zirconia using Alkali Fusion – Coprecipitation Method", The 2<sup>nd</sup> International Conference on Research, Implementation and Education of Mathematics and Science 2015 pp 37-43.







# Terima Kasih



*Tetekenno kanthi iman, temen lan tekun mesthi bakal tekan*